

Synthese und Reaktivität mehrkerniger Metall-Amidinatkomplexe

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Dipl. Chem. Benjamin Gutschank

geboren in Datteln

der Fakultät für Chemie

der Universität Duisburg-Essen

2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2009 bis November 2012 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

2. Gutachter: Prof. Dr. Georg Jansen

3. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann

Vorsitzender: Privatdozent Dr. Holger Somnitz

Tag der Disputation: 18.12.2012

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

„Synthese und Reaktivität mehrkerniger Metall-Amidinatkomplexe“

selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

meinen Eltern und meinem guten Freund Peter Tschaunin (2005 †)

„Omnes mundum facimus“

Matt Ruff

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung.....	1
1.1 Bi- und multimetallische Komplexe	3
1.2 Tetranukleare Zink-Amidinatkomplexe.....	4
1.3 Zielsetzung der Arbeit.....	6

Kapitel 2, Theoretischer Teil

2.1 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zink-Amidinate.....	7
2.1.1 Einleitung	7
2.1.2 Synthese halogener Zink-Tetraamidinate $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnX]_4\}$	7
2.1.3 DFT-/NBO-Analysen der Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnX]_4\}$	10
2.1.4 Reaktivität von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$ in Salzmetathesereaktionen	11
2.1.5 Reaktivität von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$ als <i>Lewis</i> -Base	15
2.1.6 Darstellung und Reaktivität von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$	18
2.1.7 Versuch der Darstellung polymerer Gerüststrukturen ausgehend von Zinktetraamidinaten	23
2.1.8 Zusammenfassung.....	31
2.2 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantrisamidinen	33
2.2.1 Einleitung	33
2.2.2 Organische Syntheserouten für Amidine	34
2.2.3 Wässrige Hydrolyse von $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$	39
2.2.4 NMR-Studie zur Lösemittelabhängigkeit der Tautomerie von 8b und 8c	46
2.2.5 Theoretische Rechnungen zu den relativen Stabilitäten von 8a-c	49
2.2.6 Methantrisamidine in Säure-Base Reaktionen	53
2.2.7 Zusammenfassung.....	58

2.3 Mehrkernige Komplexe der Methantriamidinate	61
2.3.1 Einleitung.....	61
2.3.2 Homometallische Komplexe der Methantriamidine 8a-c	62
2.3.3 Reaktivität der tetranuklearen Amidinatkomplexe gegenüber Carbodiimiden ..	71
2.3.4 Darstellung heterobimetallischer tetranuklearer Amidinat-komplexe	75
2.3.5 Zusammenfassung	82

Kapitel 3

Zusammenfassung und Ausblick	85
3.1 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate.....	85
3.2 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantriamidinen	86
3.3 Mehrkernige Metallkomplexe der Methantriamidinate	87
4.1 Allgemeine Anmerkungen zum experimentellen Teil.....	89

Kapitel 4, Experimenteller Teil

4.2 Analysenmethoden	89
4.2.1 Kernresonanzspektroskopie ^[122,123]	89
4.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ^[125]	94
4.3 Analytik	95
4.3.1 NMR-Spektroskopie.....	95
4.3.2 IR-Spektroskopie.....	96
4.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	96
4.3.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	96
4.3.5 Elementaranalyse	97
4.3.6 Schmelzpunktanalyse	97
4.3.7 Quantenmechanische Rechnungen.....	97
4.4 Verwendete Chemikalien	97

4.5 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate	99
4.6 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantrisamidinen	110
4.7 Mehrkernige Metallkomplexe der Methantrisamidinate	115
Literaturverzeichnis	125
Abkürzungsverzeichnis	133
Anhang	137
A1 Kristallstrukturdaten	137
A1.1 Allgemeines	137
A1.2 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate	137
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnCl] ₄ }, 2a.	137
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnCl] ₄ }, 2b.	138
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnI] ₄ }, 2c.	139
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnC≡CPh] ₄ }, 3c.	140
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnCl] ₄ (AlCl ₃) ₂ }, 4a.	141
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnCl] ₄ (GaCl ₃) ₂ }, 4b.	142
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnH] ₄ }, 5	143
{C[C(Ni-Pr) ₂ ZnC≡CH] ₄ }, 6a.	144
A 1.3 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantrisamidinen	145
{C[C(NHPh)NPh] ₂ [C(NHPh) ₂]}, 8b.	145
{HC[C(NPh)NHP] ₃ }, 8c.	146
{[C(C(HNPh) ₂) ₃] ²⁺ [Ac ⁻] ₂ }, 9a.	147
{[C(C(NHi-Pr) ₂) ₃] ²⁺ [NiCl ₄] ²⁻ }, 9b.	148
{[C(C(HNi-Pr) ₂)(C[N(CuCl) <i>i</i> -Pr]NHi-Pr) ₂]}, 10.	149
A 1.4 Mehrkernige Komplexe der Methantrisamidinate	150
{CH(CNi-Pr)Ni-Pr) ₃ Ti(<i>μ</i> -O)Ti(NMe ₂) ₃ }, 12.	150
{C[C(NPh) ₂] ₃ [AlMe ₂] ₄ }, 13a.	151
{C[C(NPh) ₂] ₃ [GaMe ₂] ₄ }, 13b.	152
{C[C(NPh) ₂] ₃ [AlMe ₂] ₂ [MeC(NiPr) ₂ Al]}, 14.	153

$\{C[C(NPh)_2]_3[AlMe_2]_2[ZnMe]_2\}$, 16.	154
A2 Theoretische Berechnungen.....	155
A 2.1 Berechnungen in Kapitel 2.1	155
A 2.2 Berechnungen in Kapitel 2.2	155
Publikationsliste	157
Konferenzbeiträge	159
Danksagung.....	161
Lebenslauf.....	163

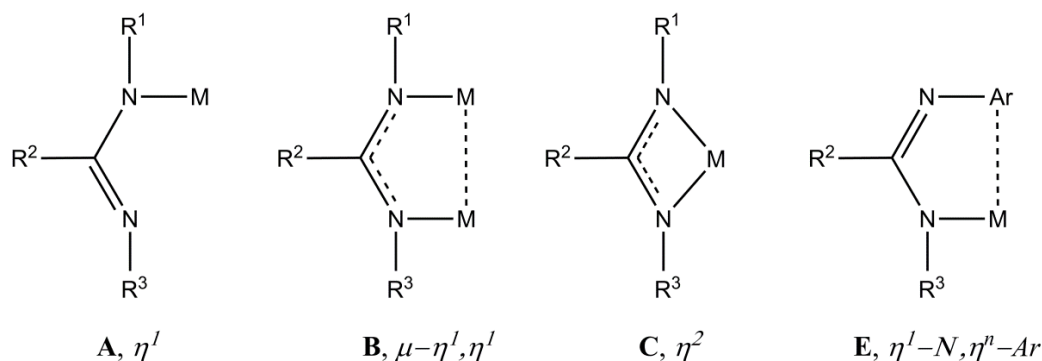
Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung neuartiger homogener Katalysatorsysteme ist ein bedeutender Zweig der Metallorganischen-Chemie. Die steigenden Anforderungen an Funktionsmaterialien für spezielle Anwendungen in Medizin und Technik, sowie wirtschaftliche und ökologische Aspekte der modernen Gesellschaft machen den Einsatz hocheffizienter Katalysatoren unverzichtbar. So ist aufgrund der bevorstehenden Erschöpfung des Erdöls als wichtigste Kohlenwasserstoffquelle die Entwicklung alternativer chemischer Prozesse zur Synthese von Kraftstoffen und Hochleistungskunststoffen unter Verwendung erneuerbarer Ressourcen ein Schwerpunktthema der modernen Katalysatorforschung. In Zusammenhang mit dem Aspekt der Nachhaltigkeit steht hierbei die Nutzung alternativer Rohstoffe wie CO_2 ^[1] oder Methan^[2] im Fokus, wobei vor allem die Aktivierung dieser reaktionsträgen Moleküle durch intermediäre Bindung an Metallzentren eine Herausforderung darstellt. Das Grundprinzip der Katalysatorforschung besteht in der Optimierung der Wechselwirkungen zwischen Metallzentren und Substratmolekülen, um eine möglichst effiziente Aktivierung für eine gegebene Umwandlungsreaktion zu erzielen. Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften von einem Metallion innerhalb eines Komplexes wesentlich durch den Liganden bestimmt werden, wird ein enormer Forschungsaufwand bei der Synthese neuartiger Ligandsysteme betrieben. Das sogenannte „Ligandendesign“ wird in diesem Zusammenhang als Schlüssel zu neuartigen und verbesserten technischen Anwendungen angesehen.^[3]

Neben den seit langer Zeit etablierten Cp-Liganden wurden in den letzten Jahren vermehrt N,N'-chelatisierende monoanionische Liganden wie Amidinate $[\text{RC}(\text{NR})_2]^-$, Guanidinate $[\text{R}_2\text{NC}(\text{NR})_2]^-$ oder β -Diketiminat $[\text{C}(\text{C}(\text{Me})\text{NR})_2]^-$ (R = Alkyl, Aryl) zur Stabilisierung von Metallkomplexen für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt.^[4,5] Diese Liganden sind synthetisch relativ leicht zugänglich, weisen starke σ -Donoreigenschaften auf und bieten zudem den Vorteil, durch Variation der Substituenten an den Stickstoffatomen sowie am Ligandenrückgrat sterische und elektronische Eigenschaften zu kontrollieren, wodurch die Synthese maßgeschneiderter Komplexe für Anwendungen in Katalyse oder Materialwissenschaften ermöglicht wird.^[6,7] So werden in diesen Systemen abhängig von den sterischen und elektronischen

Eigenschaften des Liganden sowie vom jeweiligen Metallatom unterschiedliche M-L-Bindungsmodi beobachtet, die in Schema 1.1 beispielhaft anhand des Amidinatliganden gezeigt sind.^[8]

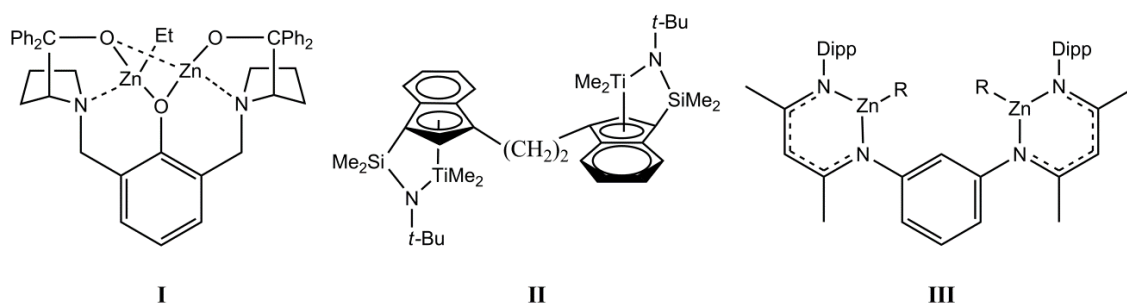


Schema 1.1: Unterschiedliche Koordinationsmodi in Metall-Amidinatkomplexen (M = Metall, R = Alkyl, Aryl).^[8]

Amidinate sind die isoelektronischen Stickstoff-Analoga des Carboxylatanions $[RCO_2]^-$. Im Bindungsmodus **A** bildet das eine Stickstoffatom eine σ -Bindung zum Metallzentrum aus, während das andere Stickstoffatom unbeteiligt ist und eine C-N-Doppelbindung zum zentralen Kohlenstoffatom aufweist. Das Amidinat agiert hierbei als monoanionischer, monodentater 2-Elektronendonator. Bei der verbrückenden Form **B** bindet das Amidinat als 4-Elektronendonator jeweils ein Metallzentrum an jedem Stickstoffatom über eine η^1 -Koordination. Da es hierbei unter Bildung eines M_2NCN -Rings zu bindenden Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren kommen kann, wird dieser Koordinationsmodus bevorzugt zur Stabilisierung von Komplexen mit M-M-Mehrfachbindungen ausgenutzt.^[9-11] In der chelatisierenden Form **C** koordiniert das Amidinat wiederum als 4-Elektronendonator an lediglich ein Metallzentrum unter Bildung eines $M(NCN)$ -Vierrings, wobei die NCN-Einheit ein delokalisiertes π -System aufweist.^[12,13] Im Koordinationsmodus **D** ist das Metallzentrum über ein M-N-Bindung ans Amidinat (η^1) und gleichzeitig über das π -System eines aromatischen Substituenten gebunden, wobei sich ein $M(NCNC_{Ar})$ -Fünfring bildet. Die Haptizität des Arylsystems hängt dabei nach dem HSAB-Prinzip (*hard soft acids and bases*) von der Größe und Polarisierbarkeit des Metallzentrums ab.^[14-18] Meist wird dieser Koordinationsmodus bei weichen Metallzentren mit der Neigung zu hohen Koordinationszahlen beobachtet, wie z. B. $[K\{(\eta^6-Mes)NC(H)N(Mes)\}\{(\eta^6-Mes)NC(H)NH(Mes)\}]^{[14]}$, $[M\{(\eta^6-Dipp)NC(t-Bu)N(Dipp)\}\{(\eta^6-Dipp)NC(t-Bu)-NH(Dipp)\}]$ (M = In, Tl).^[15] Ausnahmen bilden die Komplexe $[Li\{(\eta^3-Dipp)NC(Ni-Pr_2)N(Dipp)\}]^{[16]}$ oder $[Zn\{(\eta^3-Dipp)NC(t-Bu)N(Dipp)\}]^{[18]}$, die eher harte Metallzentren enthalten.

1.1 Bi- und multimetallische Komplexe

Ein Teilgebiet der modernen Katalysatorforschung, bei dem das Ligandendesign eine zentrale Rolle spielt, sind die multimetallischen Systeme. Hierbei steht jedoch nicht die Erhöhung der Anzahl aktiver Zentren pro Molekül im Vordergrund, vielmehr gilt das Interesse kooperativen Effekten zwischen benachbarten Metallatomen, wodurch verbesserte katalytische Prozesse ermöglicht werden sollen.^[19] Das Vorbild für diese Katalysatorsysteme liefert die Natur. So sind die Kristallstrukturen einiger unter physiologischen Bedingungen hochaktiver Metalloenzyme bekannt, deren aktive Zentren zwei eng benachbarte Metallatome enthalten.^[20] Die Adaption dieses Konzepts in künstlichen bimetallicen Katalysatorsystemen gelang äußerst erfolgreich bei einer Reihe katalytischer Prozesse wie z. B. der asymmetrischen Aldolkondensation unter Verwendung bimetallicher Zink-Komplexe (Schema 1.2, **I**),^[21,22] der Olefinpolymerisation mit binuklearen Ziegler-Natta Katalysatoren (**II**)^[23,24] oder der alternierenden Copolymerisation von Epoxid und CO₂ unter Verwendung binuklearer Zink- β -Diketiminatkomplexe (**III**).^[25]

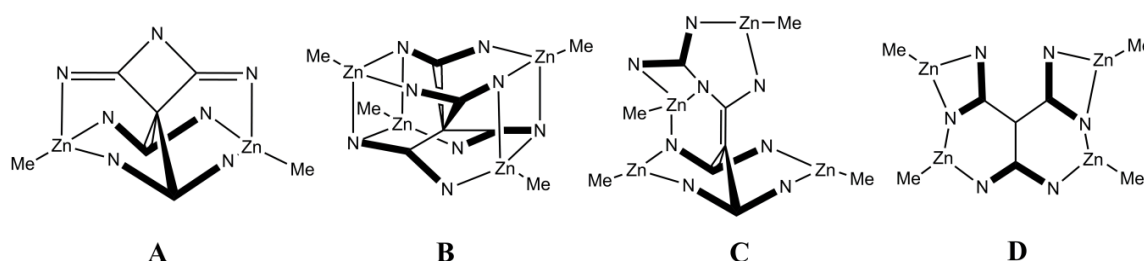


Schema 1.2: Bimetallic Katalysatorsysteme für die asymmetrische Aldolkondensation (**I**), Olefinpolymerisation (**II**) und die Copolymerisation von Cyclohexenoxid und CO₂ (**III**).^[22,24,25]

In all diesen Beispielen sind die beiden Metallzentren durch maßgeschneiderte Ligandsysteme in einer geeigneten räumlichen Anordnung zueinander ausgerichtet, wodurch kooperative Effekte nach dem Vorbild der Metalloenzyme erst ermöglicht werden. Hierbei enthalten die Liganden zwei funktionelle Gruppen zur Metallkoordination, die über einen variablen Spacer verbrückt sind. Neben der Verwendung als Katalysatoren besteht in den letzten Jahren zudem ein gesteigertes Interesse an multimetallischen Komplexen zur Verwendung als *Single-Source*-Präkursoren in CVD-Applikationen (*chemical vapor deposition*)^[26] für materialwissenschaftliche Studien oder als Model-Komplexe für Metalloenzyme in der Biochemie.^[27]

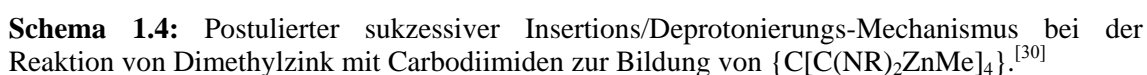
1.2 Tetranukleare Zink-Amidinatkomplexe

Schulz *et al.* berichteten 2008 über eine unerwartete Reaktion zur Darstellung mehrkerniger Zink-Amidinatkomplexe. Die Umsetzung symmetrisch N,N'-substituierter Carbodiimide mit Dimethylzink bei Temperaturen um 100 °C führte unter Bildung von Methan zu einem Produktgemisch verschiedener Zink-Amidinatkomplexe wie z. B. dem tetranuklearen $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$ ($R = i\text{-Pr}$ **1a**,^[28] Ph **1b**, Et **1c**,^[29] Cy **1d**)^[30] (Schema 1.3, **B**). Während bei der Reaktion von Diphenylcarbodiimid mit Dimethylzink ausschließlich die symmetrische Spezies **B** gebildet wird, führte die Umsetzung alkylsubstituierter Carbodiimide zu Produktgemischen der Verbindungen **A-D**.



Schema 1.3: Unterschiedliche mehrkernige Zink-Amidinatkomplexe aus der Reaktion von Dimethylzink mit Carbodiimiden $C(NR)_2$ ($R = i\text{-Pr}$, Ph, Et, Cy). Amidinateinheiten sind hervorgehoben.

Die relative Zusammensetzung dieser Gemische ist dabei zu einem gewissen Grad durch Reaktionsdauer, -temperatur und Eduktverhältnis kontrollierbar. Dieses Ergebnis ist überraschend, da Alkyl- und Amidokomplexe der Haupt- und Nebengruppenmetalle typischerweise mit Carbodiimiden unter einfacher Insertion von $C(NR)_2$ in die M-C- oder M-N-Bindung zu den korrespondierenden Amidinat- bzw. Guanidinatkomplexen reagieren.^[31,32] Im Gegensatz dazu deuten die Konstitution der mehrkernigen Produktkomplexe sowie die Methaneliminierung während der Reaktion von Dimethylzink und Carbodiimid auf eine CH-Aktivierung hin. Für die Bildung der tetranuklearen Komplexe **1a-d** wurde deshalb ein sukzessiver Insertions/Deprotonierungs-Mechanismus postuliert, der in Schema 1.4 gezeigt ist.^[30] Im ersten Schritt wird hierbei die Insertion von Carbodiimid in eine Zn-C-Bindung angenommen, bei der das Methylzink-Acetamidinat $MeC(NR)_2ZnMe$ entsteht. Anschließend folgt Deprotonierung der Methyleinheit am Rückgrat des Acetamidinatliganden durch Dimethylzink in einer Methaneliminierungsreaktion. Die abwechselnde Reaktionsfolge von Insertion und Deprotonierung wiederholt sich, bis



Bislang konnten allerdings neben Methan und den Produkten **A-D** keinerlei Zwischenstufen dieses Mechanismus während der Reaktion nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde bei der Umsetzung von $\{\text{MeC}(\text{NR})_2\text{ZnMe}\}$ mit Dimethylzink keine CH-Aktivierung beobachtet.^[33] Daher ist davon auszugehen, dass der Bildung mehrkerniger Zinkamidinate durch die Reaktion von ZnMe_2 mit Carbodiimid ein komplexerer, bislang unbekannter Mechanismus zugrunde liegt.

Bei den Zinktetraamidinaten $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$ vom Typ **B** handelt es sich um äußerst interessante Verbindungen für Folgechemie. Die metallkoordinierenden Amidinatinheiten in **1a-d** sind über ein einzelnes zentrales Kohlenstoffatom miteinander verbunden, wobei sich die Zn-Zentren innerhalb des käfigartigen Ligandsystems an der Peripherie dieser Komplexe befinden. Aufgrund der geringen Abschirmung der Zn-Me-Einheiten durch organische Reste sollten sie daher potenziell für Substitutionschemie

zugänglich sein. Aufgrund der Symmetrie dieser Verbindungen zeigen sie in Abhängigkeit von den organischen Substituenten an den Stickstoffatomen relativ einfache, charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, was eine geeignete Messsonde für die NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung darstellt. Dies trifft vor allem auf den *i*-Pr-substituierten Komplex **1a** zu.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate der allgemeinen Form $\{\text{C}[\text{C}(\text{NR})_2\text{ZnMe}]_4\}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) in Derivatisierungsreaktionen. Hierbei stand vor allem die Substitution der Methyleinheiten an den Zinkzentren durch reaktivere funktionelle Gruppen unter Erhalt der Tetraamidinat-Struktur im Vordergrund. Die Reaktivitätssteigerung sollte dabei jeweils durch Folgereaktionen belegt werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine potentielle Verknüpfung dieser mehrkernigen Komplexe zu polymeren Netzwerken. Zur Bearbeitung dieses Themenkomplexes sollte die *i*-Pr-substituierte Verbindung **1a** hierbei als Modellsystem verwendet werden.

Da es sich bei dem Methantetraamidinatliganden in diesen Verbindungen um ein sehr interessantes System zur Stabilisierung multimetallischer Komplexe handelt, sollte eine Syntheseplanung zur gezielten Darstellung des Methantetraamidins $\text{C}[\text{C}(\text{NR})\text{NHR}]_4$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) über organische Reaktionswege entwickelt und durchgeführt werden. Basierend auf diesem Ligandsystem sollten anschließend multimetallische Amidinatkomplexe anderer Haupt- und Nebengruppenelemente dargestellt und deren Reaktivität untersucht werden. Neben der Synthese homometallischer Mehrkern-Systeme stellt in diesem Zusammenhang die Realisierung eines präparativen Zugangs zu heterobimetallischen Komplexen ein überaus reizvolles synthetisches Ziel dar.

2.1 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zink-Amidinate

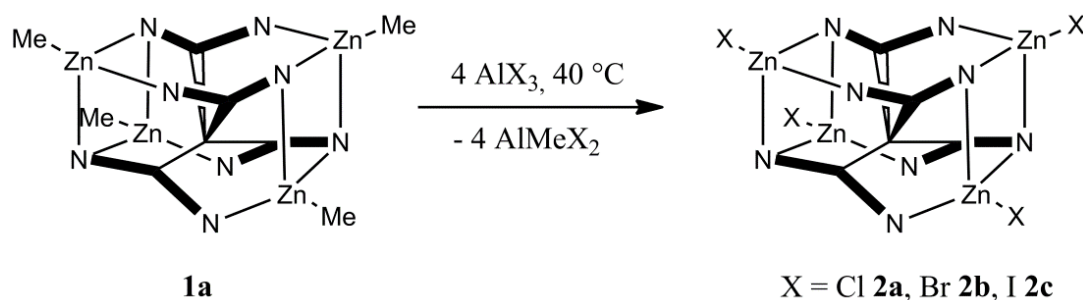
2.1.1 Einleitung

Alkyl- und Amido-Komplexe der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle reagieren typischerweise mit Carbodiimiden $C(NR)_2$ unter Insertion des Carbodiimids in die Metall-Kohlenstoff- oder Metall-Stickstoffbindung zu den korrespondierenden Amidinat-/Guanidinat-Komplexen.^[8,31,34] Wie von *Schulz et al.* gezeigt wurde, führt die Reaktion von Dimethylzink mit verschiedenen N,N'-Dialkyl- oder Diphenyl-substituierten Carbodiimiden dagegen bei erhöhter Temperatur und langen Reaktionszeiten unter Methanabspaltung zur Bildung von di- und tetranuklearen Zinkmethyl-Amidinen wie z. B. $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$ ($R = i\text{-Pr}$ **1a**, Ph **1b**, Et **1c**, Cy **1d**).^[28-30] Die Zn-Me-Gruppen in **1a-d** sollten aufgrund der negativen Polarisierung des Methylkohlenstoffs mit H-aciden Verbindungen unter Alkanabspaltung reagieren und auf diesem Weg eine Vielzahl unterschiedlicher Derivate bzw. Funktionalisierungen unter Erhalt der Ligandstruktur zugänglich sein. Reaktionen von **1a** mit Alkoholen, sekundären Aminen oder Carbonsäuren zeigten jedoch abhängig von deren Acidität entweder gar keine Reaktion ($MeOH$, $NHMe_2$, $NHEt_2$) oder führten zu unspezifischen Zersetzungsprozessen ($PhOH$, $PhCOOH$), wobei die Protonierung des Amidinatliganden als wichtige Konkurrenzreaktion zur Methaneliminierung zu nennen ist. Hierdurch wird die eingeschränkte Reaktivität der Zn-Me-Gruppe in diesen Verbindungen, vermutlich aufgrund zu geringer Nukleophilie, deutlich. Im Folgenden soll die Funktionalisierung dieser Komplexe mit reaktiveren Substituenten vorgestellt und die Steigerung der Reaktivität anhand von Folgereaktionen diskutiert werden.

2.1.2 Synthese halogener Zink-Tetraamidinate $\{C[C(Ni\text{-}Pr)_2ZnX]_4\}$

Die Einführung von Halogensubstituenten an den Zn-Zentren von Komplex **1a** führt aufgrund der stark negativen Polarisierung des Halogens zu einer Reaktivitätssteigerung, zudem wird dadurch der selektivere Reaktionsweg der Salzeliminierung für Folgereaktionen ermöglicht. Für die Halogenierung methyl-substituierter Metallkomplexe der Nebengruppenelemente sind die Reaktionen mit

SiCl₄, Cu(I)Br, BCl₃ oder auch elementarem Iod oder Brom in der Literatur bekannt.^[35] Die Umsetzung von **1a** zu den korrespondierenden Zinkhalogenid-Amidinatkomplexen {C[C(N*i*-Pr)₂ZnX]₄} (X = Cl **2a**, Br **2b**, I **2c**) gelang jedoch ausschließlich mittels Me/Halogenid-Austauschreaktion mit vier Äquivalenten des jeweiligen Aluminiumhalogenids AlX₃ in Dichlormethan bei 40 °C in quantitativer Ausbeute (Schema 2.1.1).



Schema 2.1.1: Darstellung von **2a-c** durch Me/Halogenid-Austausch von **1a** mit AlX₃. N-gebundene *i*-Pr-Substituenten wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Analog zum methylsubstituierten Komplex **1a** zeigen die ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsrohprodukte von **2a-c** die charakteristischen Resonanzen von zwei nicht-äquivalenten *i*-Pr-Gruppen des Tetraamidinatliganden. Dies resultiert aus dem verbrückenden Koordinationsmodus jeder Amidinateinheit zu drei Zinkatomen ($\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1, \eta^1$), der zu zwei magnetisch unterschiedlichen Umgebungen für die Stickstoffgebundenen Substituenten führt. Sowohl die Dubletts als auch die Septetts von **2a-c** weisen im Vergleich zu **1a** eine Verschiebung zu niedrigem Feld auf, wobei sich der Grad der Verschiebung mit zunehmender Elektronegativität des Halogenidsubstituenten verringert. Das Fehlen der Zn-Me-Resonanz sowie das Auftreten der typischen Singulets von MeAlX₂ im NMR-Versuch sind deutliche Hinweise auf die Me/Halogenid-Austauschreaktion. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Iod-substituierten Komplexes **2c** in Lösung erwies sich aufgrund der sehr geringen Löslichkeit in C₆D₆, sowie THF-d₈ und dessen Temperaturinstabilität als problematisch. Diese ¹H-NMR-Spektren zeigten zusätzliche Resonanzen von Zersetzungsprodukten, welche die typischen Signale der *i*-Pr-Gruppen von **2c** überlagerten und dadurch eine eindeutige Zuordnung erschwerten. Durch vergleichende ¹³C-CPMAS-NMR-Untersuchungen von **2a** und **2c** konnte die Strukturanalogie beider Komplexe jedoch eindeutig nachgewiesen werden (Tabelle 2.1.1), wobei Festkörper- und ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** aus der Lösung in guter Übereinstimmung sind.

Die ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren beider Spezies zeigen jeweils zwei breite Signale bei 24 und 50 ppm für die *i*-Pr-Gruppen, wohingegen die Amidinatkohlenstoffatome (CN_2) als scharfes Signal bei 169 ppm auftreten. Die Resonanz des zentralen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs des Tetraamidinatliganden um 70 ppm ist aufgrund dessen nahezu idealer tetraedrischen Koordination und der daraus resultierenden langen Relaxationszeit relativ schwach.

Tabelle 2.1.1: Vergleich der Resonanzen von **2a** und **2c** im ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum.

	<i>i</i> -Pr (CH_3)	<i>i</i> -Pr (CH)	CC_4	CN_2
$\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4\}$, 2a	22.3-26.0	49.0; 50.8	71.2	169.8
$\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnI}]_4\}$, 2c	23.8	49.7	73.0	169.8

Farblose Kristalle von **2a-c** wurden aus einer Lösung in Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. **2a** und **2b** sind isostrukturell und kristallisieren in der trigonalen Raumgruppe $P3_121$, **2c** hingegen in der Raumgruppe $P3_221$. Zusätzlich enthalten alle Kristallstrukturen fehlgeordnetes Toluol im Kristallgitter. Die von **1a** bekannte Käfigstruktur des Methantetraamidinatliganden ist auch in den Komplexen **2a-c** erhalten, wobei die Strukturparameter dieser Einheit nahezu unverändert sind (Abb. 2.1.1). Das Strukturmotiv ist ein zentraler sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff, der tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen benachbarter Amidinateinheiten umgeben ist.

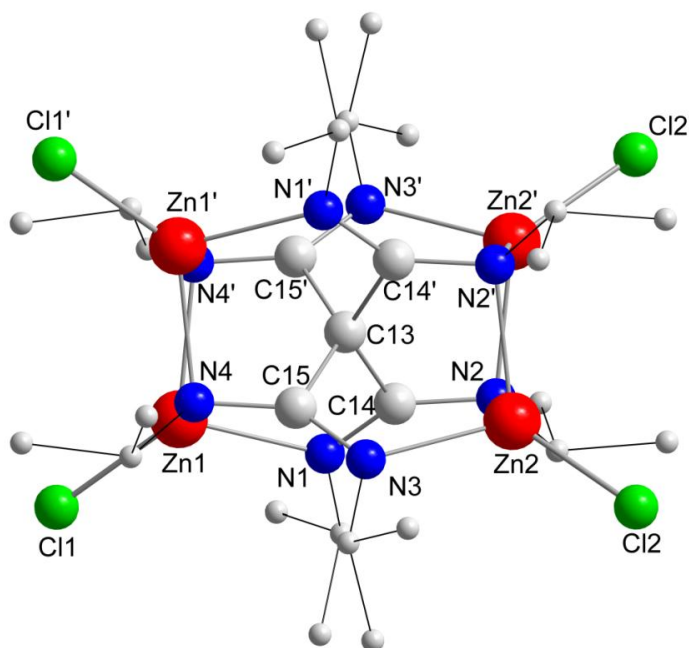


Abb. 2.1.1: Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4\}$ **2a** (Symmetrioperationen: ' = $-x+2$, $x+y+1$, $z+1/3$). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt; *i*-Pr-Reste sind verkleinert dargestellt.

Die C-C-Bindungslängen innerhalb dieser C₅-Einheit liegen im typischen Bereich für C-C-Einfachbindungen (**2a** 1.563(3)-1.569(3) Å, **2b** 1.563(4)-1.565(4) Å, **2c** 1.567(5)-1.589(5) Å), wobei die N-C-Bindungsabstände der Amidinateinheiten (gemittelt: **2a** 1.331 Å, **2b** 1.332 Å, **2c** 1.329 Å) auf ein delokalisiertes π -Elektronensystem analog zu **1a** (\emptyset 1.334 Å) hindeuten. Die Zn-Atome in **2a-c** werden jeweils verbrückend durch drei N-Atome der Amidinateinheiten mit nahezu identischen Zn-N-Bindungsabständen von 2.093(2)-2.142(2) Å (**2a**), 2.090(3)-2.145(3) Å (**2b**) und 2.099(4)-2.157(4) Å (**2c**) koordiniert. Die Einführung der Halogensubstituenten hat demnach nur einen untergeordneten Einfluss auf die Strukturparameterwerte des Ligandensystems. Strukturelle Unterschiede zwischen **2a-c** zeigen hauptsächlich die Zn-X-Bindungslängen, die erwartungsgemäß aufgrund der zunehmenden Ionenradien von Chlorid zu Iodid zunehmen (gemittelt: **2a** 2.172 Å, **2b** 2.307 Å, **2c** 2.503 Å).

2.1.3 DFT-/NBO-Analysen der Komplexe {C[C(Ni-Pr)₂ZnX]₄}

Theoretische Rechnungen zu den halogensubstituierten Komplexen {C[C(Ni-Pr)₂ZnX]₄} (X = F **2d'**, Cl **2a'**, Br **2b'**, I **2c'**) wurden durchgeführt, um den Einfluss der Halogenatome auf die Strukturparameter sowie die elektronische Struktur, insbesondere den M-N-Bindungscharakter dieser Komplexe zu untersuchen. Die Molekülstrukturen und deren Energien wurden mittels vollständiger Energieoptimierung aller geometrischen Parameter mit dem Basissatz b3lyp/sdd berechnet. Als Startpunkt dieser Rechnungen wurden die Atomkoordinaten von Kristallstruktur **2a** verwendet. Diese Analysen zeigten erwartungsgemäß einen deutlichen Abfall der negativen Ladung auf dem Halogenid und der positiven Ladung auf dem Metall mit zunehmender Ordnungszahl des Halogensubstituenten (Tabelle 2.1.2), der mit den unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogenatome zu begründen ist. Die Ladungen innerhalb des Amidinatsystems hingegen bleiben nahezu unverändert.

Tabelle 2.1.2: Berechnete Ladungsverteilung innerhalb der Komplexe {C[C(Ni-Pr)₂ZnX]₄} (X = Cl **2a'**, Br **2b'**, I **2c'**, F **2d'**). N_a = N2, N2', N4, N4'; N_b = N1, N1', N3, N3'.

	Zn	\emptyset (N _a)	\emptyset (N _b)	X	Cl
2d'	1.33	-0.94	-0.77	-0.74	-0.19
2a'	1.11	-0.93	-0.76	-0.54	-0.19
2b'	1.09	-0.92	-0.77	-0.52	-0.18
2c'	0.97	-0.93	-0.76	-0.40	-0.18

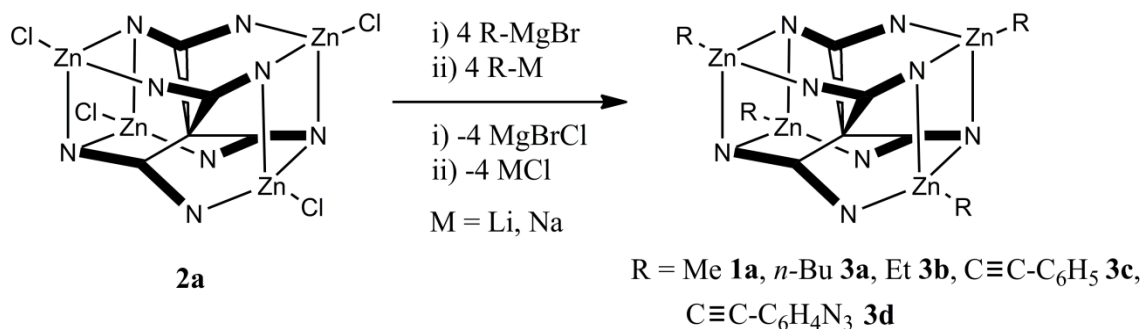
Der ionische Charakter der Zn-N-Bindung nimmt somit vom Iod zum Fluor zu. Die strukturellen Parameter der berechneten Komplexe (Tabelle 2.1.3) wie C-C- und Zn-N-Bindungslängen sowie N-C-N-Bindungswinkel sind sehr ähnlich und in guter Übereinstimmung mit den experimentell aus den Molekülstrukturen ermittelten Werten.

Tabelle 2.1.3: Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **2a-c** mit den berechneten Komplexen **2a'-2d'**.

	2d'	2a	2a'	2b	2b'	2c	2c'
Ø(C-N)	1.350	1.3318	1.3533	1.3328	1.3544	1.3298	1.3560
C13-C14	1.5804	1.5638	1.5824	1.5625	1.5819	1.5669	1.5809
C13-C15	1.5823	1.5686	1.5839	1.5651	1.5829	1.5898	1.5829
Zn1-N1	2.1076	2.0931	2.1224	2.0900	2.1283	2.1046	2.1476
Zn1-N4	2.1399	2.1055	2.1462	2.1136	2.1647	2.1130	2.1413
Zn1-N4'	2.1276	2.1421	2.1203	2.1430	2.1445	2.1575	2.1831
Zn2-N2	2.1063	2.1103	2.1575	2.1133	2.1545	2.1055	2.1362
Zn2-N3	2.1439	2.0982	2.1180	2.0937	2.1289	2.0989	2.1474
Zn2-N2'	2.1262	2.1435	2.1348	2.1446	2.1309	2.1478	2.1627
Ø(Zn-X)	1.8377	2.1719	2.2378	2.3072	2.3706	2.5026	2.5713
C14-C13-C15	99.6	101.7(1)	99.4	101.7(2)	99.4	101.4(2)	99.3
C14-C13-C14'	131.3	130.2(3)	131.2	130.4(4)	130.9	130.1(5)	130.9
N1-C14-N2	137.2	136.8(2)	136.8	136.7(4)	136.7	136.9(4)	136.5

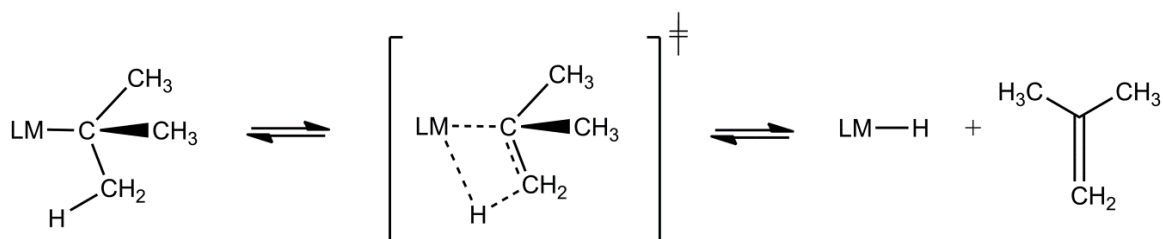
2.1.4 Reaktivität von {C[C(Ni-Pr)₂ZnCl]₄} in Salzmetathesereaktionen

Die generelle Eignung der Komplexe **2a-c** als Ausgangsverbindungen für Salzmetathesereaktionen konnte durch die Reaktionen von **2a** mit jeweils vier Äquivalenten unterschiedlicher Alkalimetall- und Magnesiumorganylverbindungen demonstriert werden (Schema 2.1.2). Hierbei reagierte **2a** in THF mit MeLi, *n*-BuLi, NaC≡C-Ph, LiC≡C-C₆H₄N₃ oder dem Grignard-Reagenz EtMgBr jeweils unter Salzeliminierung nahezu quantitativ zu den erwarteten alkylsubstituierten Komplexen {C[C(Ni-Pr)₂ZnR]₄} (R = Me **1a**; *n*-Bu **3a**; Et **3b**; C≡CPh **3c**; C≡C-C₆H₄N₃ **3d**). Hervorzuheben ist dabei, dass auch die Einführung von Alkylsubstituenten mit zusätzlichen funktionellen Gruppen möglich ist. So wurde der *p*-Azidophenylacetylid-substituierte Komplex **3d** auf diesem Weg in moderaten Ausbeuten erhalten (53%). Die Anwesenheit der Azideinheiten wurde hierbei über deren charakteristische asymmetrische Streckschwingung bei 2098 cm⁻¹ im IR-Spektrum von **3d** nachgewiesen.^[36]



Schema 2.1.2: Darstellung von **1a** und **3a-d** durch Salzmetathese von **2a** mit Alkalimetallalkylen oder Grignardreagenzien. N-gebundene *i*-Pr-Substituenten wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Im Gegensatz dazu führte die Reaktion von **2a** mit *t*-BuLi zur Zersetzung unter Bildung von elementarem Zink. Im NMR-Versuch konnte dabei das Auftreten von Isobuten nachgewiesen werden, was zunächst für eine Zersetzung via β -H-Eliminierung nach Schema 2.1.3 spricht. Hierfür ist ein Akzeptororbital niedriger Energie am Metallzentrum erforderlich, das über β -agostische Wechselwirkung zu einem H-Atom den Zerfallsweg einleitet, wobei dann in einem konzertierten Mechanismus das Olefin abgespalten wird.^[37] Die Zinkzentren innerhalb des Tetraamidinatsystems sind allerdings durch die dreifache Koordination mit N-Atomen und eine zusätzliche Bindung zum Substituenten R koordinativ abgesättigt. Denkbar wäre eine durch den sterischen Druck der *t*-Butyl-Reste induzierte Öffnung der käfigartigen Koordination mit anschließendem Zerfall. Allerdings wurden keine Anzeichen für das Auftreten des bei diesem Reaktionsweg zu erwartenden tetranuklearen Zink-Hydrid-Tetraamidinats $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ bei der NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung gefunden.



Schema 2.1.3: Zerfallsweg der β -H-Eliminierung zum Olefin bei β -H-Atom-tragenden Alkylsubstituenten und gleichzeitig vorhandenem energetisch niedrigem Akzeptororbital am Metall.^[37]

1a und **3a-d** wurden als reine Feststoffe isoliert und mittels ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden jedoch nur von Verbindung **3c** erhalten (Strukturdiskussion unter Abschnitt 2.1.6). Ein auffälliges Merkmal der ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **3b** ist eine

starke Verbreiterung der *i*-Pr-Signale des Tetraamidinatliganden bei Raumtemperatur, die keine Auflösung des charakteristischen bei **1a**, **2a-c** und **3c-d** beobachteten Kopplungsmusters erlaubt. Dynamische ^1H -NMR-Messungen im Temperaturbereich von -30 bis $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 zeigten, dass es sich hierbei um ein Koaleszenz-Phänomen handelt (Abb. 2.1.2). Bei einer Temperatur von 263 K sind zwei nicht-äquivalente, gut aufgelöste Septetts und Dubletts im Spektrum zu erkennen.

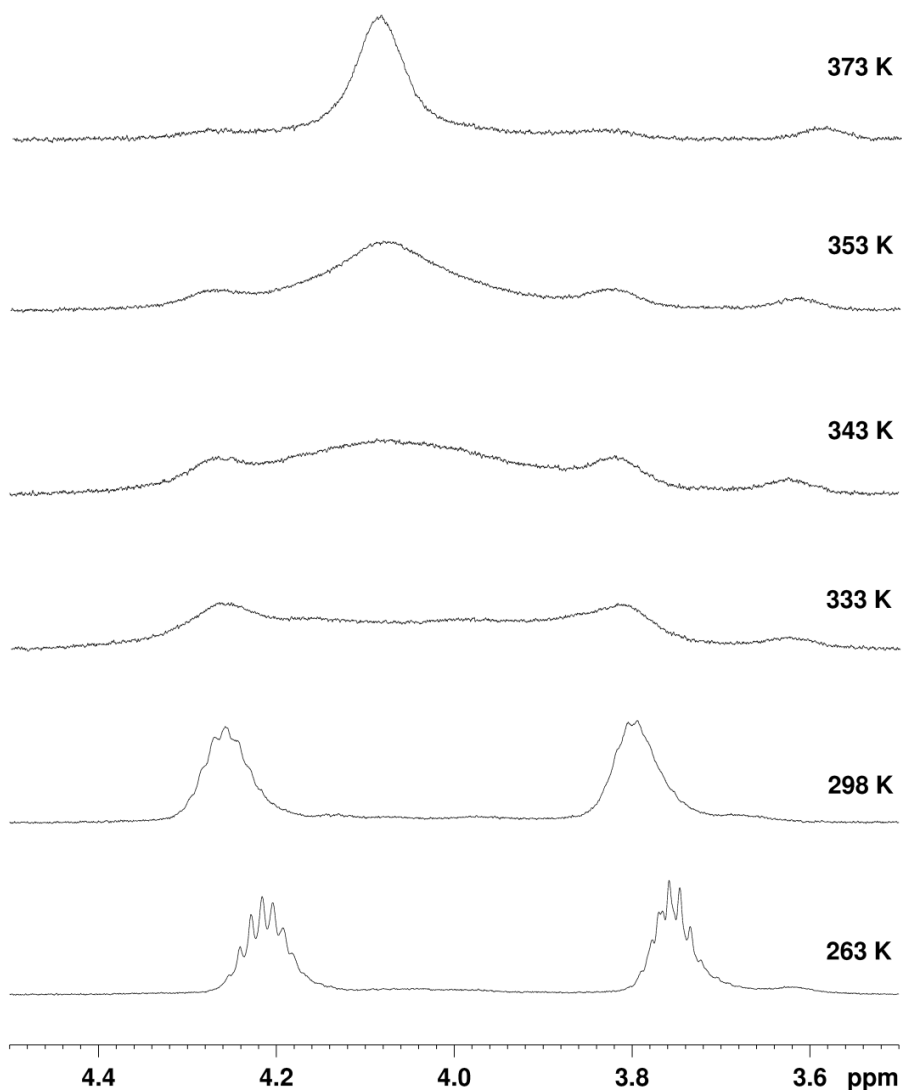
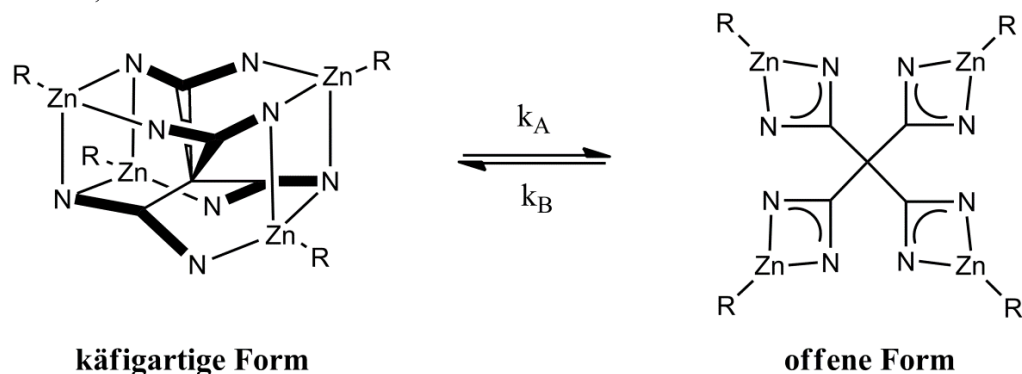


Abb. 1.1.2: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Studie zur Koaleszenz der CHMe_2 -Signale von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnEt}]_4\}$ **3b** in Toluol- d_8 .

Somit ist die Struktur der Komplexe **3a-b** in Lösung bei dieser Temperatur am treffendsten mit der unter Abschnitt 2.1.2 diskutierten Tetraamidinat-Festkörperstruktur einer käfigartigen Koordination zu beschreiben. Die Verbreiterung dieser getrennten Signale bei Temperaturerhöhung ist auf einen Austauschprozess der *i*-Pr-Protonen zwischen Plätzen unterschiedlicher magnetischer Umgebung zurückzuführen. Bei

ausreichender Temperatur erhöht sich die Geschwindigkeit dieses Austauschprozesses, sodass bei genügend großer Zahl von Platzwechseln die austauschenden Protonen NMR-spektroskopisch ununterscheidbar werden und zu einem gemittelten Signal verschmelzen. Ein solcher Austauschprozess ist für die Komplexe **3a-b** nur unter Bindungsbruch der käfigartigen Koordination des Komplexes und anschließender Rotation der Amidinateinheit um die C-CN₂-Bindungsachse möglich. Wenn alle vier Amidinateinheiten koaleszieren, ist für diesen dynamischen Zustand vereinfachend die in Schema 2.1.4 gezeigte offene Konfiguration des Tetraamidinats mit jeweils dreifach-koordinierten Zn-Atomen anzunehmen. Die Bildung beider Formen ist stark temperaturabhängig und vollständig reversibel. Ein Vergleich der temperaturabhängigen Spektren von **1a** und **3a-d** gibt Hinweise darauf, dass dieses Phänomen durch den sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten am Zink induziert wird. Zum Einen zeigt der methylsubstituierte Komplex **1a** erst oberhalb von 65 °C eine Verbreiterung der Signale, zum Anderen sinken die experimentell bestimmten Koaleszenztemperaturen (**3a** = 50 °C, **3b** = 64 °C) bei höherem sterischen Anspruch der Substituenten. Die sp²-hybridisierten Acetylidsubstituenten in **3c-d** haben den geringsten sterischen Anspruch. Dementsprechend zeigen deren Spektren im gesamten Temperaturbereich keine Koaleszenz.

R = Et, *n*-Bu



Schema 2.1.4: Gleichgewicht zwischen käfigartiger und offener Form der Komplexe **3a** und **3b**. Die *i*-Pr- Substituenten der Stickstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

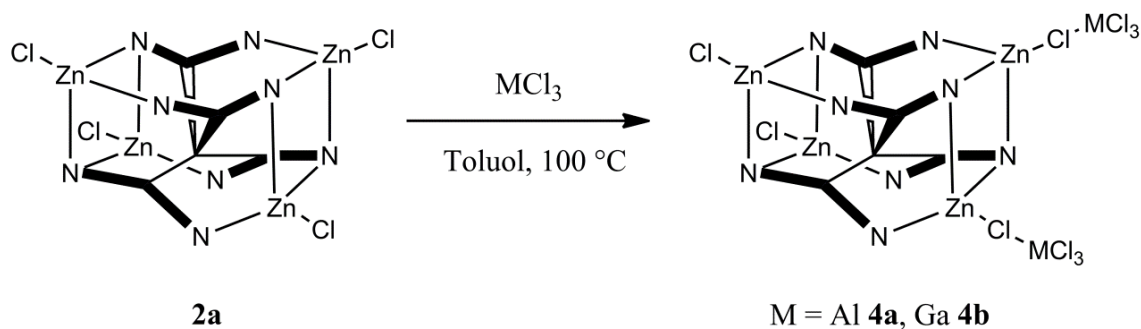
Neben der Alkylierung stellt die Einführung von Heteroatomen wie Sauerstoff oder Stickstoff eine interessante Funktionalisierung dar. Alkoxy- oder Amido-substituierte Zink- β -Diketiminatate z. B. [(BDI)ZnOMe]^[38] oder [(BDI)ZnN(SiMe₃)₂]^[39] von *Coates et al.* (BDI = Dipp₂- β -Diketiminat) konnten erfolgreich als Katalysatoren für die alternierende Copolymerisation von Kohlendioxid mit Epoxiden eingesetzt werden,

wobei die OR- bzw. NR₂-Substituenten als Initiatorgruppen fungieren. Versuche einer Alkoxydierung von **2a** mit einer Reihe von Metallalkoholaten NaOR (R = Et, *t*-Bu, Ph) in THF bei –78 °C führten allerdings nicht zu den erwarteten Produkten {C[C(Ni-Pr)₂ZnOR]₄}. Es wurde zwar jeweils die für Salzeliminierungsreaktionen typische Bildung von unlöslichem Präzipitat beobachtet, allerdings zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Reaktionsansätze signifikante Mengen N,N'-Diisopropylcarbodiimid, was auf die Zersetzung des Tetraamidinatliganden schließen lässt. Weiterhin konnte durch Isolation und anschließende Hydrolyse des Präzipitats das Methantrisamidin CH(C(=Ni-Pr)NH*i*-Pr)₃ **10a** nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 2.2). Gleichermaßen führten die Reaktionen mit den Alkalimetallamiden LiNR₂ (R = H, Me, *i*-Pr) oder Metallaziden MN₃ (M = Li, Na) zur Zersetzung unter Carbodiimideliminierung. Die Destabilisierung des Tetraamidinats durch Einführung von Heteroatomen an den Zinkzentren stellt somit ein generelles Problem dieser Komplexe dar. Offensichtlich handelt es sich bei der Carbodiimideliminierung um einen charakteristischen Reaktionsweg dieses Ligandensystems. Da weitere Zerfallsprodukte nicht strukturell charakterisiert werden konnten, ist bislang ungeklärt, welcher Mechanismus dieser Reaktion zugrunde liegt.

2.1.5 Reaktivität von {C[C(Ni-Pr)₂ZnCl]₄} als *Lewis*-Base

Wie aus Abschnitt 2.1.4 deutlich wurde, handelt es sich bei den halogenierten Komplexen {C[C(Ni-Pr)₂ZnX]₄} um reaktive Ausgangsverbindungen für Salzmetathese-reaktionen zur Alkylierung der Zinkzentren. Eine interessante Alternative dazu stellt die Halogenidabstraktion dar, wodurch möglicherweise (multi)kationische Komplexe der allgemeinen Form {C[C(Ni-Pr)₂Zn⁺]₄[A[–]]₄} (A[–] = schwach koordinierendes Anion) zugänglich sein könnten. Kationische Systeme sind aufgrund ihrer gesteigerten *Lewis*-Acidität für katalytische Anwendungen ein interessantes synthetisches Ziel. So konnten die Komplexe [4,6-(MesN=PPh₂)₂-Dibenzofuran-Zn(Me)]⁺[BPh₄][–] von *Wheaton et al.*^[40] und [ZnMe(DAD)]⁺[MeB(C₆F₅)₃][–] (DAD = (MeC=N-Dipp)₂) von *Hannant et al.*^[41] bereits erfolgreich als Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von ε-Caprolactam verwendet werden. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von **2a** C[C(Ni-Pr)₂ZnCl]₄ mit 1-4 Äquivalenten der Halogenidabstraktionsreagenzien AgPF₆, AgOTf (TfO = SO₃CF₃[–]) und Ag[Al(OC(CF₃)₃)₄]^[42] in Dichlormethan untersucht. Leider wurden hierbei ausschließlich unlösliche Festkörper erhalten, die einer

detaillierteren Charakterisierung nicht zugänglich waren. Im Gegensatz dazu führte die Reaktion von zwei Äquivalenten AlCl_3 oder GaCl_3 mit **2a** in Toluol zur Bildung der korrespondierenden Lewis-Säure-Base-Addukte $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4[\text{MCl}_3]_2\}$ ($\text{M} = \text{Al}$ **4a**, Ga **4b**) (Schema 2.1.5).



Schema 2.1.5: Darstellung der Lewis Säure-Base-Addukte $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4[\text{MCl}_3]_2\}$ **4a** und **4b**. N-gebundene *i*-Pr-Substituenten wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Einkristalle von **4a** und **4b** wurden jeweils aus toluolischer Lösung erhalten. Beide Komplexe sind isostrukturell und kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* (Abb. 2.1.3). Die zentralen Strukturparameter wie Zn-N-, C-N- und C-C-Bindungslängen sowie N-C-N-, C-C-C-, und N-Zn-N-Bindungswinkel sind im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **2a** nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu fallen signifikante Unterschiede bei den Zn-Cl-Bindungslängen auf. Bei den terminal gebundenen Cl2-Atomen ($2.1571(5)\text{ \AA}$ **4a**; $2.1564(6)\text{ \AA}$ **4b**) liegen die Bindungsabstände im gleichen Bereich wie in $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4\}$ (gemittelt: 2.172 \AA), wohingegen die verbrückenden Cl1-Atome deutlich längere Zn-Cl-Bindungen aufweisen ($2.2732(5)\text{ \AA}$ **4a**; $2.2643(6)\text{ \AA}$ **4b**). Des Weiteren ist der M-Cl-Bindungsabstand der verbrückenden Cl1-Atome (Al1-Cl1 $2.2814(9)\text{ \AA}$ **4a**; Ga1-Cl1 $2.3389(6)\text{ \AA}$ **4b**) im Vergleich mit den übrigen terminalen M-Cl-Bindungen deutlich verlängert (Al-Cl_{term.} $2.1013(6)\text{ \AA}$ **4a**; Ga-Cl_{term.} $2.1342(7)\text{ \AA}$ **4b**). Analog dazu wurden Unterschiede zwischen terminalen und verbrückenden M-Cl-Bindungslängen bereits bei den Verbindungen $\{[(\text{Me}_3\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2]\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})\}\text{VCl}_2\text{AlCl}_3$ (V-Cl_{term.} $2.244(1)\text{ \AA}$, V-Cl_{br.} $2.4649(1)\text{ \AA}$)^[43] und $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{AlCl}_4)$ (Zr-Cl_{term.} $2.406(3)\text{ \AA}$, Zr-Cl_{br.} $2.605(2)\text{ \AA}$)^[44] in der Literatur beschrieben. Hierbei wurde das Aluminiumhalogenid als Tetrachloroaluminat-Anion aufgefasst, welches nur schwach an das kationische Metallzentrum koordiniert.

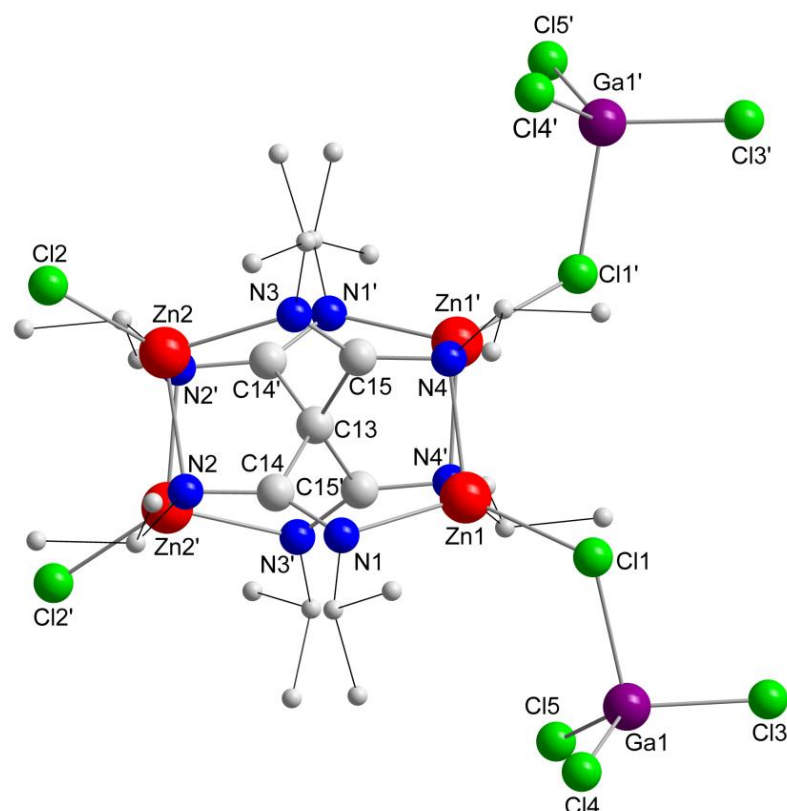
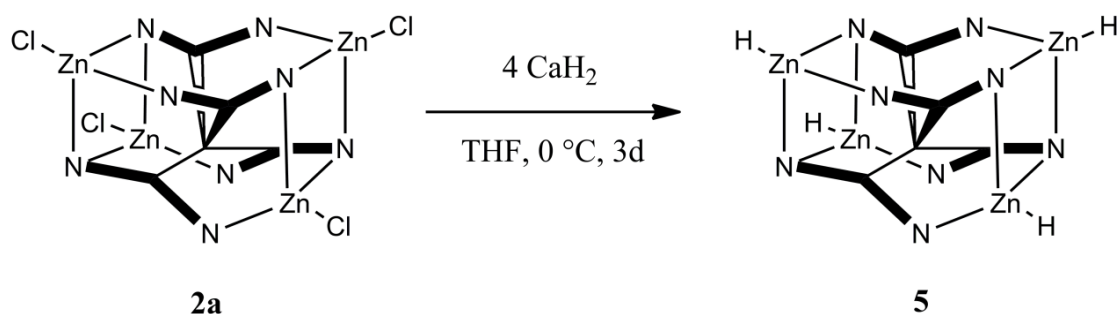


Abb. 2.1.3: Molekülstruktur von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4[GaCl_3]_2\}$ **4b** (Symmetrioperationen: ' = $1-x, y, 1.5-z$). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt, *i*-Pr-Reste sind verkleinert dargestellt.

Bei **4a** und **4b** sind allerdings die verbrückenden M-Cl-Bindungslängen (M = Al, Ga) im Vergleich zu den typischen M-Cl-Abständen in Tetrachloroaluminaten (Al-Cl 2.069-2.149 Å) bzw. -gallanaten (Ga-Cl 2.121-2.195 Å) deutlich verlängert.^[45] Des Weiteren weichen die Cl-M-Cl-Bindungswinkel in **4a** und **4b** von einer für MCl_4 -Anionen zu erwartenden ideal tetraedrischen Geometrie ab (**4a**: $Cl_{term.}-Al-Cl_{br.}$ 103.8°, $Cl_{term.}-Al-Cl_{term.}$ 114.5°; **4b**: $Cl_{term.}-Ga-Cl_{br.}$ 103.1°, $Cl_{term.}-Ga-Cl_{term.}$ 115.0°). Aus diesem Grund sind **4a-b** als *Lewis*-Säure-Base-Addukte zu beschreiben, in denen weiterhin signifikant anziehende Wechselwirkungen zwischen den Zn- und Cl-Atomen bestehen. Versuche, die übrigen terminal gebundenen Chloridatome mit zwei weiteren Äquivalenten MCl_3 zu koordinieren, blieben erfolglos. Bei diesen Reaktionen wurden farblose Festkörper erhalten, die in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln sowie 1,2-Difluorbenzol absolut unlöslich und damit einer näheren Charakterisierung nicht zugänglich waren.

2.1.6 Darstellung und Reaktivität von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$

Ein Nachteil bei der Verwendung von Metall-Halogenid-Komplexen in Salzeliminierungsreaktionen mit Lithiumorganylen oder Grignard-Reagenzien ist das Auftreten fester Nebenprodukte, wodurch weitere Aufreinigungsschritte erforderlich sind. Aus diesem Grund ist die Funktionalisierung zum tetranuklearen Zinkhydrid-Amidinat-Komplex $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ vorteilhaft. Die Zn-H-Einheit weist generell eine erhöhte Reaktivität gegenüber Wasserstoffeliminierungs-, Insertions- und Additionsreaktionen auf.^[46,47] Darüber hinaus sind Zinkhydridverbindungen aufgrund ihrer Eignung als Reduktionsmittel und als Modellsysteme für Zinkenzyme von potentielltem Interesse.^[48] Allerdings sind bislang nur wenige vollständig charakterisierte Zinkhydridkomplexe wie z. B. $[HC(CMeNMes)_2Zn(\mu-H)]_2$ ^[49] oder $[Dipp-NacNacZnH]$ ^[50] bekannt. Die Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5** erfolgte durch Umsetzung von **2a** mit einem Überschuss CaH_2 in THF bei 0 °C in Ausbeuten von über 90% (Schema 2.1.6).



Schema 2.1.6: Darstellung von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5**. *i*-Pr-Substituenten an N-Atomen wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Die ^1H -NMR-Analyse des Reaktionsansatzes zeigt das typische Resonanzmuster der zwei nicht-äquivalenten *i*-Pr-Gruppen des Liganden. Zusätzlich tritt ein scharfes Singulett im typischen Bereich für Zink-Hydride auf (4.60 ppm in C_6D_6 ; 4.11 ppm in THF-d_8).^[51] Das IR-Spektrum von **5** zeigt eine stark ausgeprägte Zn-H-Valenzschwingungsbande bei 1766 cm^{-1} , was in guter Übereinstimmung mit zuvor publizierten Werten für terminale Hydride in Zink-Komplexen ist, wie z. B. $[\text{HZnOt-Bu}]_4$ (1821 cm^{-1})^[52] oder $\{[\text{tris}(3\text{-tert-butylpyrazolyl})\text{-hydroborat}]\text{ZnH}\}$ (1770 cm^{-1}).^[53] **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die käfigartige Koordination sowie die strukturellen Parameter wie C-C-, C-N- oder Zn-N-Bindungslängen sind vergleichbar mit der Ausgangsverbindung **2a** (Abb. 2.1.4).

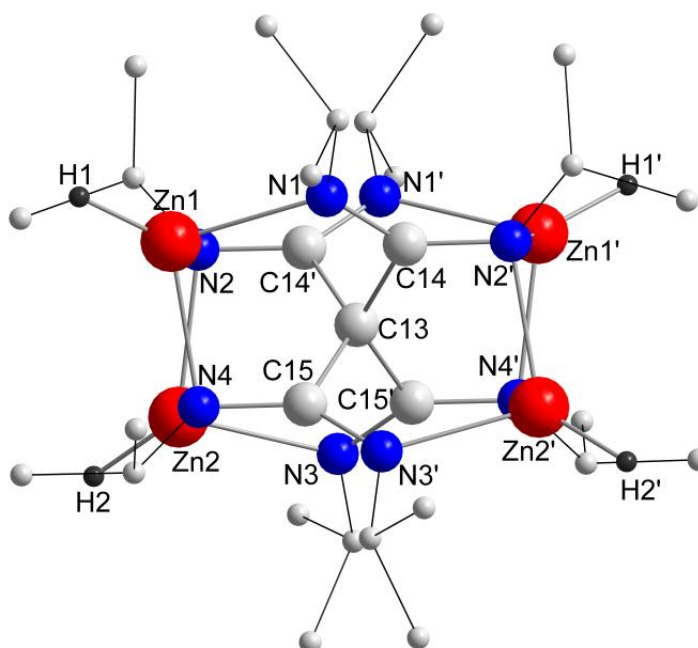
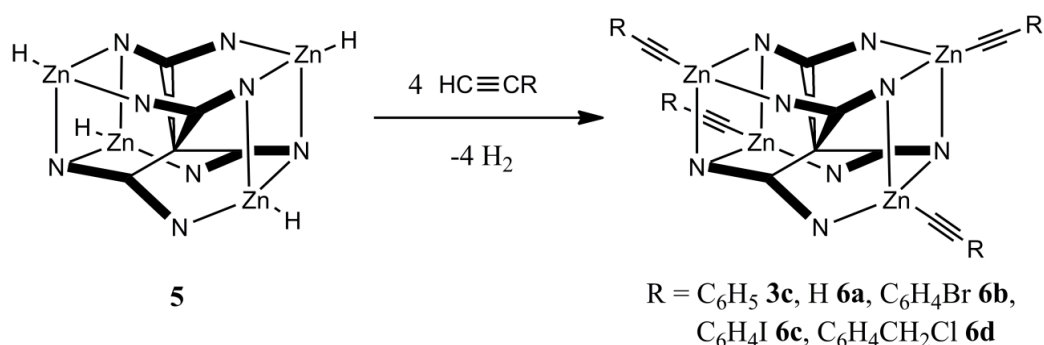


Abb. 2.1.4: Molekülstruktur von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5** (Symmetrieeoperationen: $' = -x+1, y, z+0.5$). Nicht-hydridische Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt und *i*-Pr-Reste verkleinert dargestellt.

Die Positionen der Hydridatome H1 und H2 wurden aus einer Fourier-Map erhalten und frei verfeinert. Die für die Zn-H-Bindungsabstände gefundenen Werte (Zn1-H1 1.46(3) Å; Zn2-H2 1.47(3) Å) liegen im gleichen Bereich wie bei zuvor publizierten terminalen Zinkhydridkomplexen (DippNacNacZnH 1.46(2) Å^[50], [(Me₃PN)ZnH]₄ 1.46(5) Å^[54]). Zinkhydridkomplexe mit terminalen Zn-H-Einheiten sind relativ selten und neben **5** existieren bislang nur zwei weitere Verbindungen mit vier Zn-H-Gruppen innerhalb eines Moleküls.^[52] Die eingangs erwähnte Reaktivitätssteigerung vom Zinkhydridtetraamidinat **5** im Vergleich zum methylysubstituierten Komplex **1a** wird bei der Reaktion mit den CH-aciden Verbindungen HC≡CR (R = H, Ph, C₆H₄Br, C₆H₄I, C₆H₄CH₂Cl) deutlich.



Schema 2.1.7: Darstellung von **3c** und **6a-d** durch Wasserstoffeliminierung ausgehend von **5**. N-gebundene *i*-Pr-Substituenten wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Hierbei reagiert **5** bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, Acetylen bei Atmosphärendruck) innerhalb von 24 h nahezu quantitativ zu den korrespondierenden Wasserstoffeliminierungsprodukten $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CR]\}_4$ ($R = Ph$ **3c**, H **6a**, C_6H_4Br **6b**, C_6H_4I **6c**, $C_6H_4CH_2Cl$ **6d**) (Schema 2.1.7). Die Reaktion von **1a** mit Phenylacetylen dagegen führt selbst bei Temperaturen von 110 °C und sehr langen Reaktionszeiten nicht zum erwarteten Methaneliminierungsprodukt **3c**.

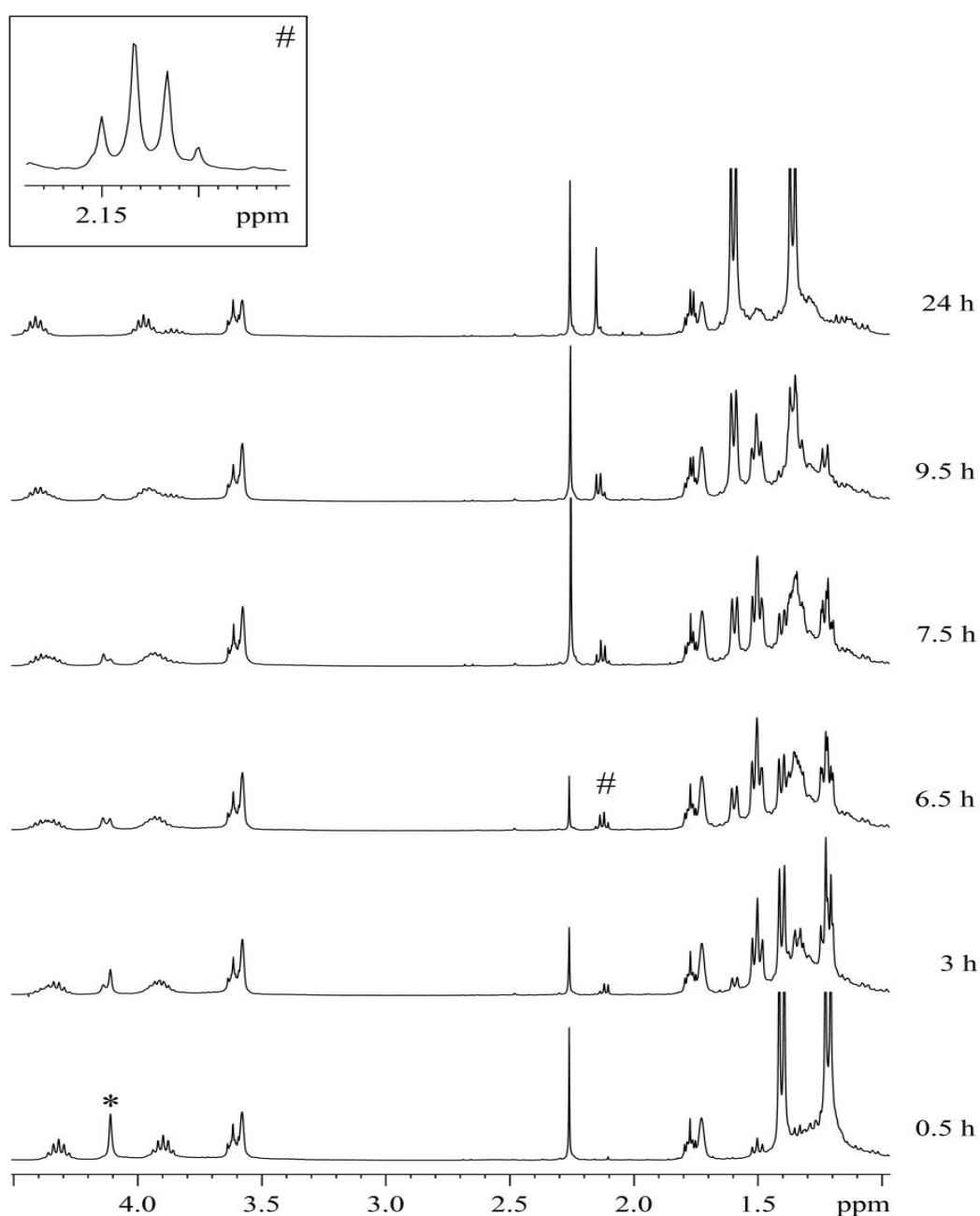


Abb. 2.1.5: Zeitabhängige 1H -NMR-Studie der Reaktion von **5** mit Acetylen in $THF-d_8$ bei Raumtemperatur zu Komplex $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CH]\}_4$ **6a** ($Zn-H$ sind mit * und $Zn-C\equiv CH$ mit # gekennzeichnet).

Abb. 2.1.5 zeigt eine zeitabhängige ^1H -NMR-Studie der Reaktion von **5** mit Acetylen bei Raumtemperatur. Hierbei ist ein kontinuierliches Abnehmen der Zn-H-Resonanz bei gleichzeitiger Zunahme der Zn-Acetylidsignalintensitäten zu erkennen. Das intermediäre Auftreten von vier Acetylid-Signalen unterschiedlicher Intensität im Bereich zwischen 2.1-2.15 ppm nach 7.5 h kennzeichnet die schrittweise Substitution der vier Hydrid-Funktionen. Des Weiteren unterliegen die charakteristischen nicht-äquivalenten *i*-Pr-Resonanzen des Tetraamidinatliganden einer Verschiebung zu tieferem Feld im Zuge der fortschreitenden Substitution zu Komplex **6a**. Die Komplexe **3c** und **6a-d** wurden jeweils als reine lösliche Festkörper isoliert und NMR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigten die charakteristischen Signale und Kopplungsmuster des Tetraamidinatliganden wie in **1a-6a**. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **6b** wurden aus verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, *n*-Hexan) durch Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Allerdings war deren Qualität zu gering, um eine detaillierte Diskussion der Strukturparameter zu ermöglichen. Die erwartete Konnektivität von **6b** konnte dadurch allerdings eindeutig bestätigt werden.

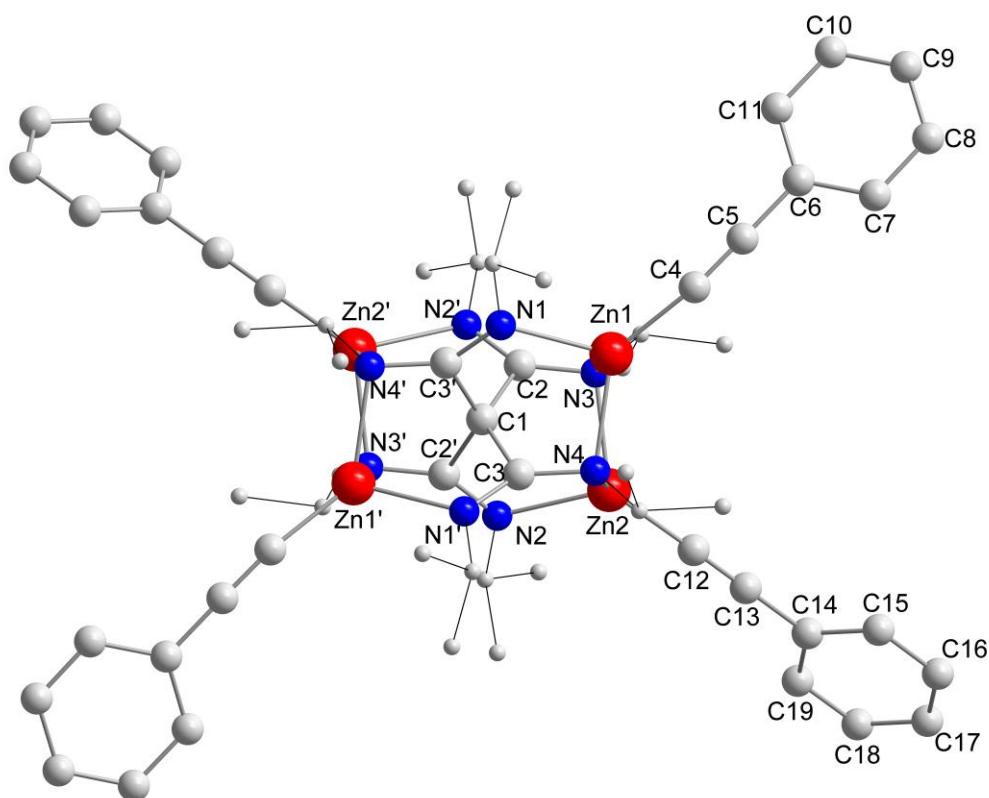


Abb. 2.1.6: Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{Zn}-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\}_4\}$ **6a** (Symmetrieeoperationen: ' = $-x, y, 0.5-z$). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt, *i*-Pr-Reste sind verkleinert dargestellt.

Farblose Kristalle von **3c** und **6a** für die Einkristallstrukturanalyse wurden jeweils aus Lösungen in THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. **3c** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* als Solvat mit drei Molekülen fehlgeordnetem THF (Abb. 2.1.6), **6a** hingegen in der triklinen Raumgruppe *P1* (Abb. 2.1.7). Beide Komplexe weisen das gleiche käfigartige Aufbauprinzip eines zentralen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffs mit vier Amidinateinheiten auf wie **1a-5**. Die Strukturparameter innerhalb des Ligandsystems wie C-C- ($1.557(7)$ - $1.564(9)$ Å **3c**; $1.555(1)$ - $1.567(0)$ Å **6a**) und N-C-Bindungslängen (gemittelt: 1.332 Å **3c**; 1.330 Å **6a**) sind sehr ähnlich und deuten auf ein delokalisiertes π -System innerhalb der Amidinat-Einheiten hin. Die C-C-Bindungslängen der Ethinyl-Einheit in **3c** ($1.208(4)$ - $1.210(3)$ Å) sind im Vergleich mit freiem Phenylacetylen (1.183 Å) leicht verlängert,^[55] liegen aber im typischen Bereich für terminale Zn-Acetylide wie z. B. in $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{NPMe}_3)]_4$ ($1.20(2)$ Å), $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{NPEt}_3)]_4$ ($1.22(1)$ Å),^[54] und $\text{DippNacNacZnC}\equiv\text{CPh}$ ($1.207(3)$ Å),^[56] oder dem Basen-stabilisierten Komplex $(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Zn}(\text{TMEDA})$ ($1.211(5)$ Å, $1.219(5)$ Å).^[57]

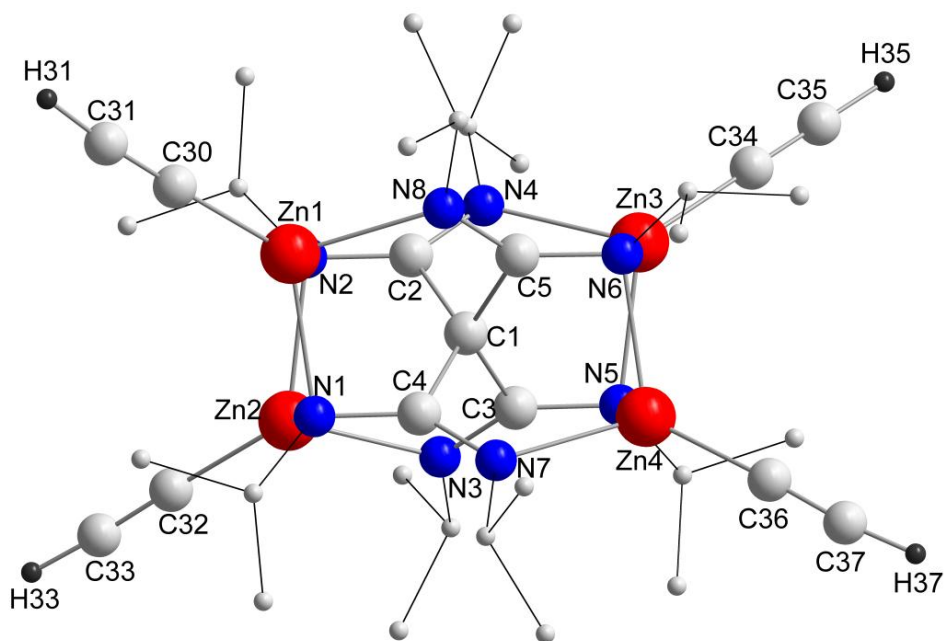


Abb. 2.1.7: Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{i-Pr})_2\text{Zn}-\text{C}\equiv\text{CH}]_4\}$ **6b**. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt, *i*-Pr-Reste sind verkleinert dargestellt.

Die C-C-Dreifachbindung in **6a** ($1.170(5)$ - $1.183(3)$ Å) ist etwas kürzer als in **3c** aber vergleichbar mit der von freiem Acetylen ($1.126(8)$ Å bei 140 K).^[58] Die M-C-C-Bindungswinkel in **6a** sind mit 177.5° nahezu linear, ebenso wie die $\text{Zn2}-\text{C12}-\text{C13}$ Einheit in **3c** (178.8°). Im Gegensatz dazu weicht der $\text{Zn1}-\text{C4}-\text{C5}$ Bindungswinkel in **3c**

mit 164.4° deutlich von einer linearen Ausrichtung ab. *Green et al.* berichteten von ähnlichen Bindungswinkeln für Erdalkalimetall-Acetylide der Form $\{M([18]\text{Krone-6})(\text{C}\equiv\text{CSiPh}_3)_2\}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$), welche sie auf Packungseffekte und eine niedrige Energiebarriere für die Abwinkelung zurückführten.^[59] In einem kürzlich von *Clegg et al.* publizierten Artikel wird allerdings ein Bereich von $164.2\text{--}175.5^\circ$ als typisch für $\text{C}\equiv\text{C-Zn}$ -Bindungswinkel angegeben.^[57] Terminale Zink-Acetylid-Komplexe der allgemeinen Form $\text{LZnC}\equiv\text{CH}$ sind äußerst selten. Einzig die ionischen Zinkate $\{\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4 \cdot 2 \text{NH}_3\}$ und $\{\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_4\}$ {Cremer 2003 #88} {Cremer 2004 #89} sind mit Kristallstruktur in der Literatur bekannt. **6a** repräsentiert somit den ersten vollständig strukturell charakterisierten neutralen Zink-Acetylid-Komplex mit kovalent gebundenen, terminalen $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Einheiten.

2.1.7 Versuch der Darstellung polymerer Gerüststrukturen ausgehend von Zinktetraamidinaten

Metallorganische Koordinationspolyeder (MOF = Metal Organic Framework) sind eine neue Verbindungsklasse aus der Koordinationschemie. Es handelt sich dabei um supramolekulare kristalline Feststoffe intrinsischer Porosität, die zur Klasse der anorganisch-organischen Hybridmaterialien zählen. Die Bezeichnung MOF resultiert aus dem modularen Aufbauprinzip, wobei anorganische Strukturelemente wie z. B. Metallatome oder Metall-Sauerstoffcluster als Knotenpunkte durch organische mehrfunktionale Linkermoleküle über koordinative Bindungen zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpft sind.^[60] Die Option durch Variation der Linker gezielt Eigenschaften wie Porosität, Polarität, spezifische Oberfläche oder Porenfunktionalität dieser Materialien einzustellen, eröffnet ein breites Spektrum an potentiellen Applikationen wie z. B. Gasspeicherung und -trennung, heterogene Katalyse oder biomedizinische Anwendungen.^[61] Der prominenteste Vertreter dieser Substanzklasse ist das MOF-5 von *Yaghi et al.*, das aus Terephthalat-verbrückten Zn_4O -Clustern aufgebaut ist (Abb. 2.1.8).^[62] Die gängigste Synthesemethode von MOF-5 und ähnlichen isoretikulären Verbindungen (IRMOF-Reihe) erfolgt basenkatalysiert unter solvothermalen Bedingungen ausgehend von Zinknitrat und einer Dicarbonsäure in Dimethylformamid. Ein Vergleich der darin enthaltenen Zn_4O -Einheiten mit den unter Abschnitt 2.1.2-6 diskutierten tetranuklearen Zinkamidinaten $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnR}]_4\}$ zeigt deutliche Parallelen auf.

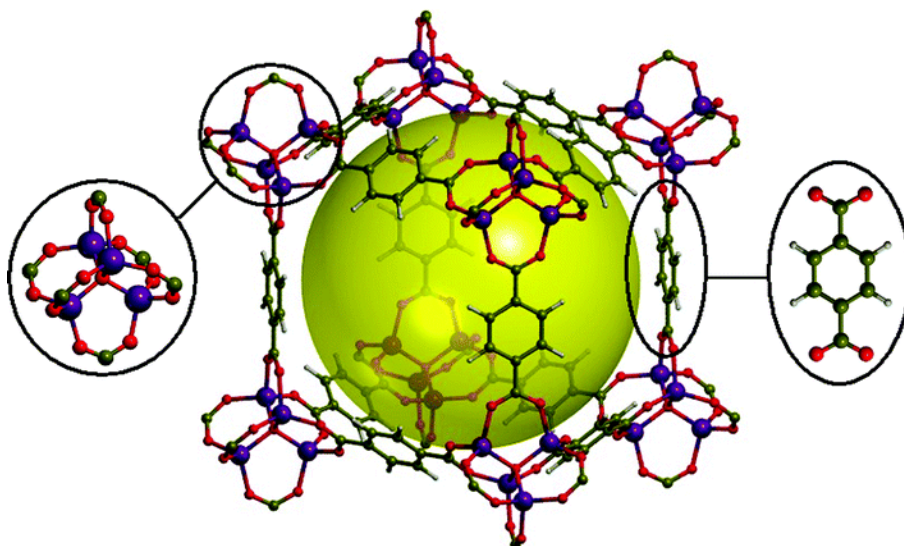
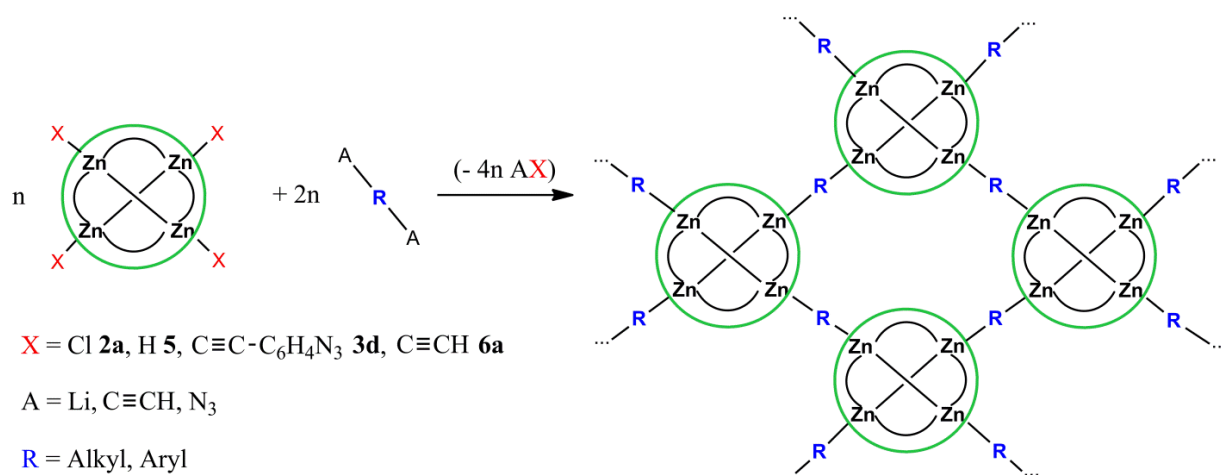


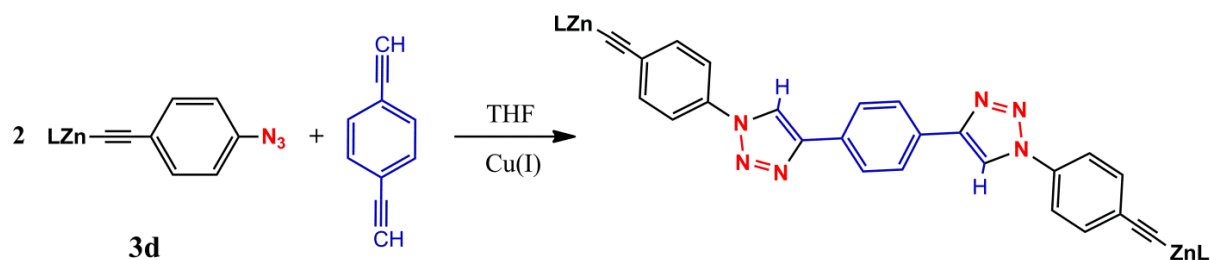
Abb. 2.1.8: Ausschnitt aus der Elementarzelle von MOF-5. Oktaedrisch koordinierte anorganische Zn_4O -Einheiten (links) bilden als Knotenpunkte die Ecken der Zelle, während die organischen Terephthalateinheiten (rechts) als verbrückende Linker fungieren. Die Kavität der daraus resultierenden Pore wird durch die gelbe Kugel in der Mitte abgebildet. (Farbkodierung: Zn = violett; O = rot; C = grün; H = grau).^[63]

So ist auch für diese Systeme eine Eignung als Knotenpunkt in ähnlichen polymeren Gerüststrukturen denkbar. Durch die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Funktionalisierungsmöglichkeiten stehen zudem einige mögliche Reaktionswege zur Verfügung, diese Komplexe durch verschiedenartige bifunktionale Linkermoleküle unter Bildung von Zn-C-Bindungen zu verbrücken. Da das hierbei resultierende Gerüst idealerweise eine strenge Fernordnung aufweisen sollte, ergeben sich einige Anforderungen an die Verknüpfungsreaktion. Zunächst sollten die für die Reaktion eingesetzten Edukte in hoher Reinheit verfügbar sein, um eine stöchiometrische Reaktionsführung zu gewährleisten. Des Weiteren sind eine nahezu quantitative Umsetzung aller funktionellen Gruppen sowie das Ausbleiben von Nebenreaktionen äußerst wichtige Bedingungen für eine erfolgreiche Polymerisation. Mit steigendem Molekulargewicht geht eine Löslichkeitsabnahme der oligomeren Einheiten während der Reaktion einher, sodass die Verknüpfungsreaktion idealerweise auch im Festkörper ablaufen sollte. Zudem ist das Auftreten fester Nebenprodukte problematisch, da hierdurch die Aufreinigung der Zielsubstanz deutlich erschwert wird. Schema 2.1.8 zeigt potentielle Ausgangsverbindungen aus Abschnitt 2.1.2-6, die aufgrund ihrer Funktionalisierung für solche Verknüpfungsreaktionen in Frage kommen. Neben den bereits diskutierten Komplexen für die Salzmetathese- (**2a-c**) oder Wasserstoffeliminierungsreaktionen (**5**) wurden die Azido- und Alkynyl-terminierten Amidinatkomplexe **3d** und **6a** als vielversprechend angesehen.



Schema 2.1.8: Potentielle Verknüpfungsreaktionen zum Einbau tetranuklearer Zinktetraamidinate (grün) in polymere Gerüststrukturen unter Verwendung verschiedener bifunktionaler Linker R.

Diese können möglicherweise durch die Cu(I)-katalysierte dipolare *Huisgen* 1,4-Cycloaddition (Azid/Alkin-Click-Reaktion) über Triazoleinheiten verknüpft werden. Die in der Literatur geschilderten Charakteristika der Click-Reaktion sind für dieses Vorhaben äußerst vorteilhaft, weil hierbei alle der oben formulierten Anforderungen erfüllt sind.^[64] So sind Beispiele zur Darstellung von Dendrimeren^[65] oder der postsynthetischen Modifikation von MOFs^[66] bekannt, in denen dieses Synthesekonzept erfolgreich angewendet wurde. Der *p*-Azidophenylethynylid-substituierte Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]_4\}$ **3d** reagierte mit *p*-Diethynylbenzol in THF innerhalb von 24 h bei Raumtemperatur unter Bildung eines rot-bräunlichen röntgenamorphen Feststoffs **7a**. Die hierbei angestrebte Verknüpfungsreaktion ist in Schema 2.1.9 gezeigt. Im Vergleich zur Ausgangssubstanz **3d** ist die Azid-Streckschwingung bei 2098 cm^{-1} im IR-Spektrum der polymeren Substanz **7a** verschwunden. Gleichzeitig tritt bei 3128 cm^{-1} eine neue Bande auf, die der C-H-Streckschwingung einer 1,2,3-Triazoleinheit entspricht.^[67]



Schema 2.1.9: Mögliche Verknüpfung von **3d** mit *p*-Diethynylbenzol durch Azid/Alkin-Click-Reaktion. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde vom Tetraamidinatkomplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{Zn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]_4\}$ **3c** jeweils nur eine funktionalisierte Zinkeinheit abgebildet und der Rest des Moleküls durch L abgekürzt.

Ebenfalls zeigt das Festkörperspektrum (^{13}C -CPMAS) von **7a** charakteristische Signale, die für dieses Strukturmerkmal sprechen (Abb. 2.1.9). So sind die bei 146.6 ppm und 135.3 ppm auftretenden Resonanzen den beiden Vinylkohlenstoffatomen der Triazoleinheit zuzuordnen und entsprechen in der Literatur angegebenen Werten dieses Strukturmerkmals in ähnlichen Verbindungen wie z. B. in 1-Methyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol (148.0 ppm, 130.6 ppm).^[67,68] Die übrigen Signale im aromatischen Bereich zwischen 110-135 ppm sind auf die Phenylkohlenstoffatome des Linkers zurückzuführen. Außerdem treten im Spektrum von **7a** im Bereich zwischen 18.8-28.9 ppm und 45-50 ppm zwei verbreiterte Signale auf, die den *i*-Pr-Einheiten des Tetraamidinatliganden zugeordnet werden können, wie der Vergleich mit dem Festkörperspektrum von **2a** deutlich zeigt. Die Resonanz der CN_2 -Einheiten des Liganden bei 168.1 ppm zeigt nur geringe Intensität und ist stark verbreitert. Dennoch spricht die Anwesenheit dieser charakteristischen Signale dafür, dass die Reaktion unter Erhalt der Zinktetraamidinatstruktur verläuft. Das bei 80.4 ppm auftretende verbreiterte Signal wurde den Acetylidkohlenstoffatomen zugeordnet. Im Gegensatz dazu zeigten die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **3c-d** und **6a-d** in Lösung Zn-Acetylid-Signale im Bereich zwischen 100-110 ppm.

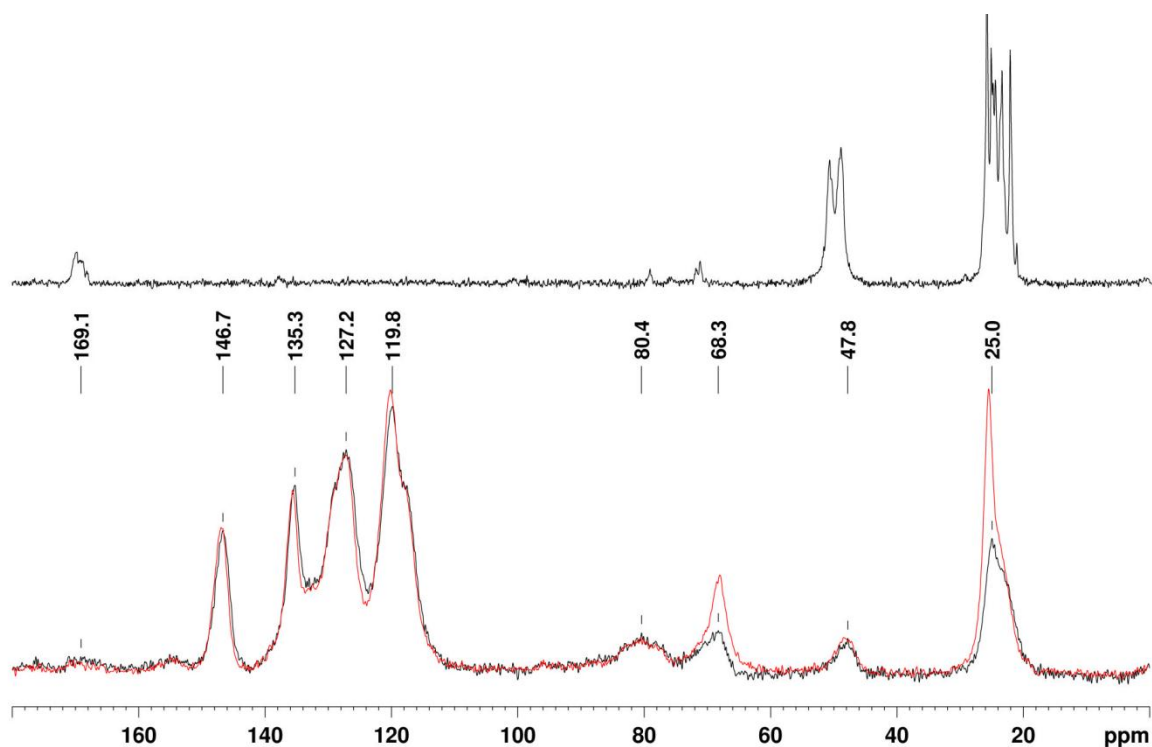
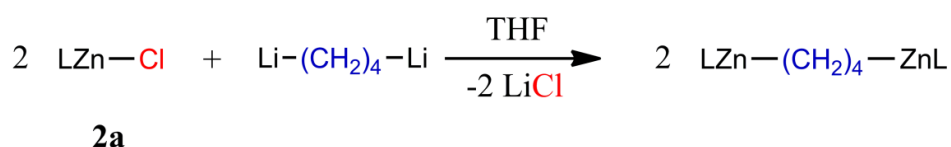


Abb. 2.1.9: Vergleich der ^{13}C -CPMAS-Spektren von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4\}$ **2a** (oben) und durch Clickreaktion von **3d** und *p*-Diethinylbenzol erhaltenem Polymerisationsprodukt **7a** (unten, rot = Trocknung 10 h, schwarz = Trocknung 24 h).

In der Festkörperstruktur von **7a** ist zudem THF eingelagert, wie aus den Signalen bei 68.3 und 25 ppm hervorgeht. Durch fortgesetzte Trocknung von **7a** im Vakuum bei 100 °C nahm deren Intensität im Gegensatz zu den übrigen Signalen deutlich ab (Vergleich Abb. 2.1.9 unten, rote und schwarze Kurve). Die Möglichkeit zur Einlagerung von Gastmolekülen in diesem Material lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei tatsächlich um eine Gerüststruktur handelt. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Daten der spektroskopischen Analyse gestützt, welche die Bildung von 1,2,3-Triazoleinheiten eindeutig belegen. Allerdings konnte keine genauere strukturelle Charakterisierung dieses Materials erfolgen, da keine Einkristalle von **7a** für die Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden.

Die Verknüpfung der Zinktetraamidinate zu Gerüststrukturen wurde zudem, ausgehend von $\{C[C(Ni-Pr)_2Zn-C\equiv CH]_4\}$ **6a** mit bifunktionalen Arylaziden in Azid/Alkin-Click-Reaktionen oder von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5** in Wasserstoffeliminierungsreaktionen mit *p*-Diethinylbenzol, untersucht. Jedoch stellten sich diese Ansätze nicht als zielführend heraus. Im Gegensatz dazu bildete sich bei der Reaktion des chloresubstituierten Komplexes $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$ **2a** mit 1,4-Dilithiobutan in THF in einer Salzmetathesereaktion das Material **7b** in Form eines farblosen mikrokristallinen Pulvers. Die hierbei zugrunde liegende Verknüpfungsreaktion ist in Schema 2.1.10 gezeigt.



Schema 2.1.10: Verknüpfungsreaktion von **2a** mit 1,4-Dilithiobutan durch Salzmetathese. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde vom Tetraamidinatkomplex $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$ **2a** jeweils nur eine Zinkchlorideinheit abgebildet und der Rest des Moleküls durch L abgekürzt.

Die Charakterisierung von **7b** erfolgte durch Pulverdiffraktometrie und ^{13}C -CPMAS-Festkörperspektroskopie. Im Pulverdiffraktogramm zeigte sich eine überaus hohe Kristallinität des Materials, das Reflexe bis zu einem 2 θ -Winkel von 62.5° aufweist. Neben einer Vielzahl produktspezifischer Signale wurden zusätzlich Reflexe von kubischem Lithiumchlorid im Diffraktogramm nachgewiesen (Abb. 2.1.10, rot), die das Ablaufen der angestrebten Verknüpfungsreaktion bestätigen. Zudem zeigt der Vergleich mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von Startverbindung **2a** (Abb. 2.1.11), dass es sich hierbei um eine neue Verbindung handelt.

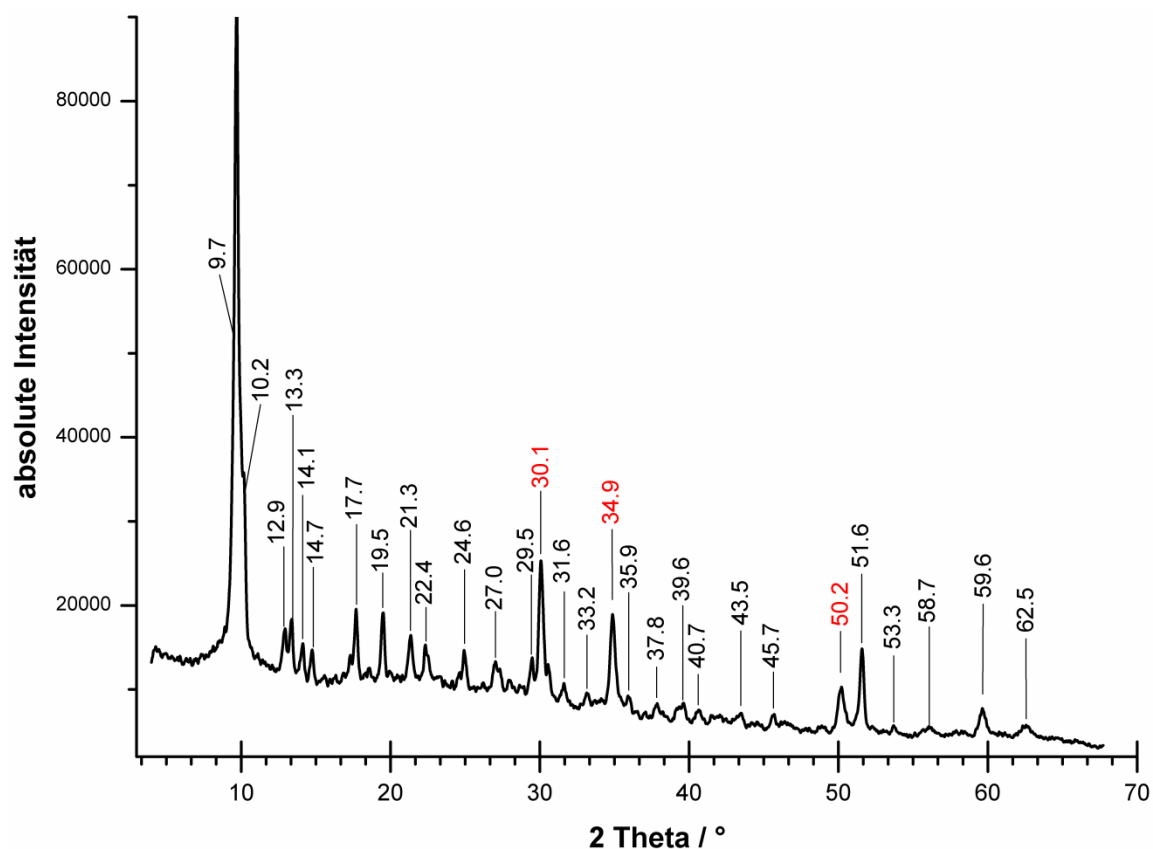


Abb. 2.1.10: Transmissions-Pulverdiffraktogramm von **7b**. Rot markierte Reflexe kennzeichnen kristallines kubisches Lithiumchlorid.

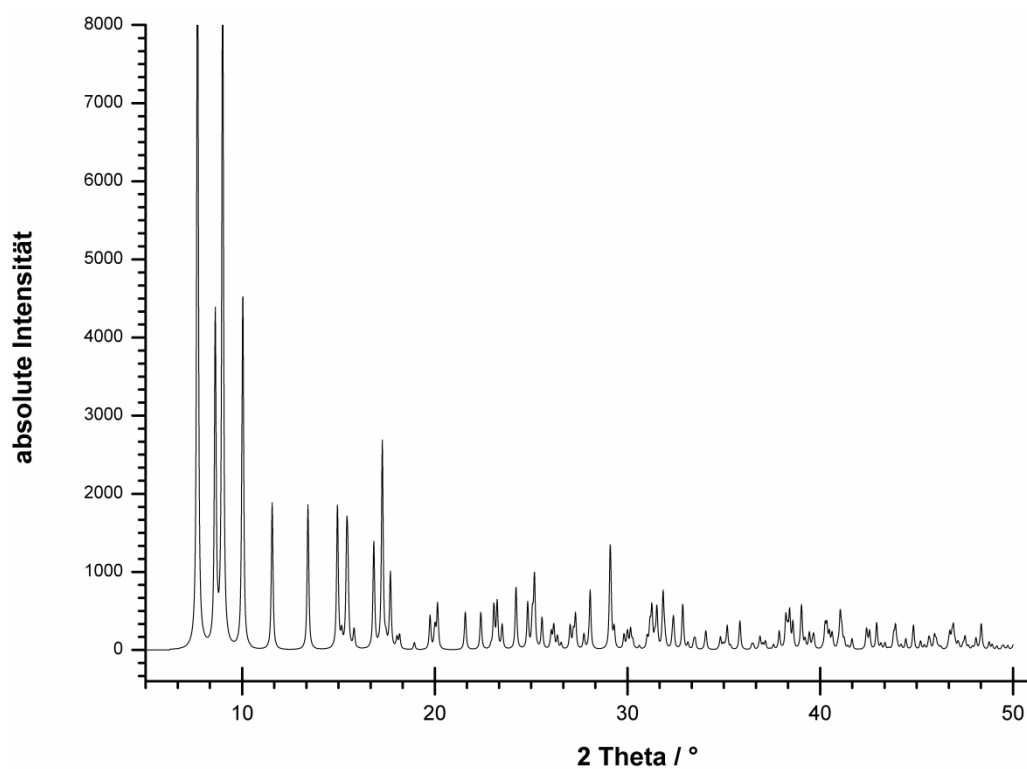


Abb. 2.1.11: Aus der Einkristallstruktur berechnetes Pulverdiffraktogramm von **2a**.

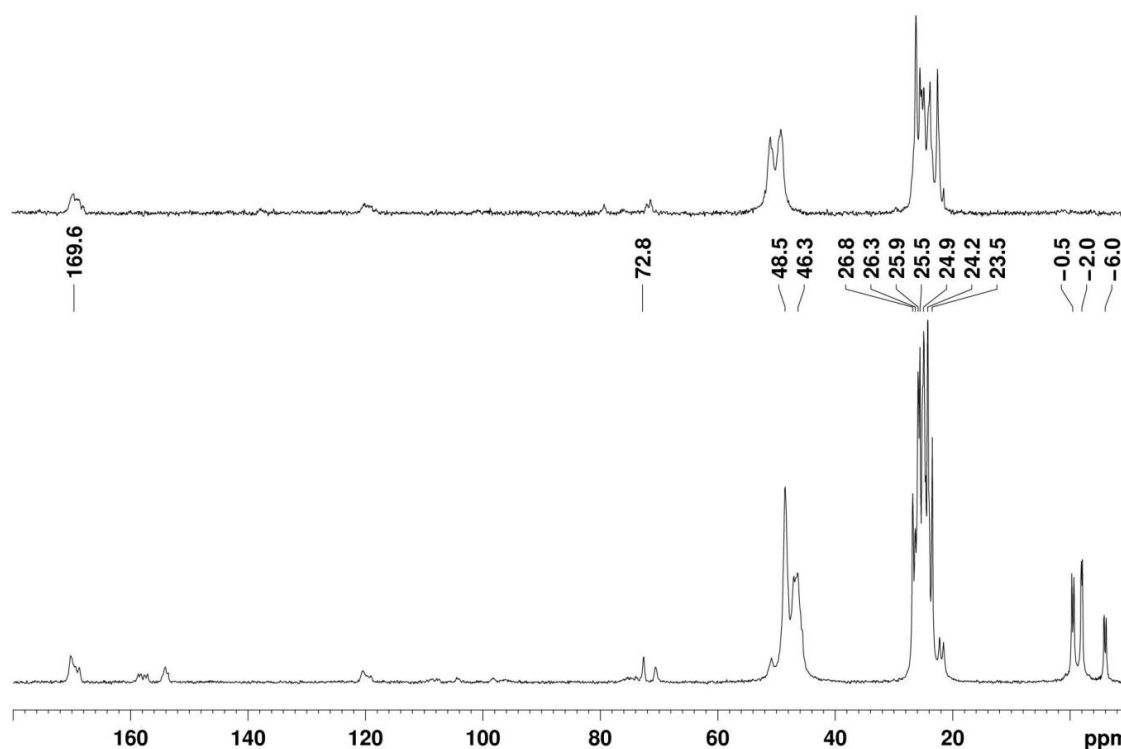


Abb. 2.1.12: Vergleich der ^{13}C -CPMAS-Spektren von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4\}$ **2a** (oben) und durch Salzmetathese von **2a** und 1,4-Dilithiobutan erhaltenem Polymerisationsprodukt **7b** (unten).

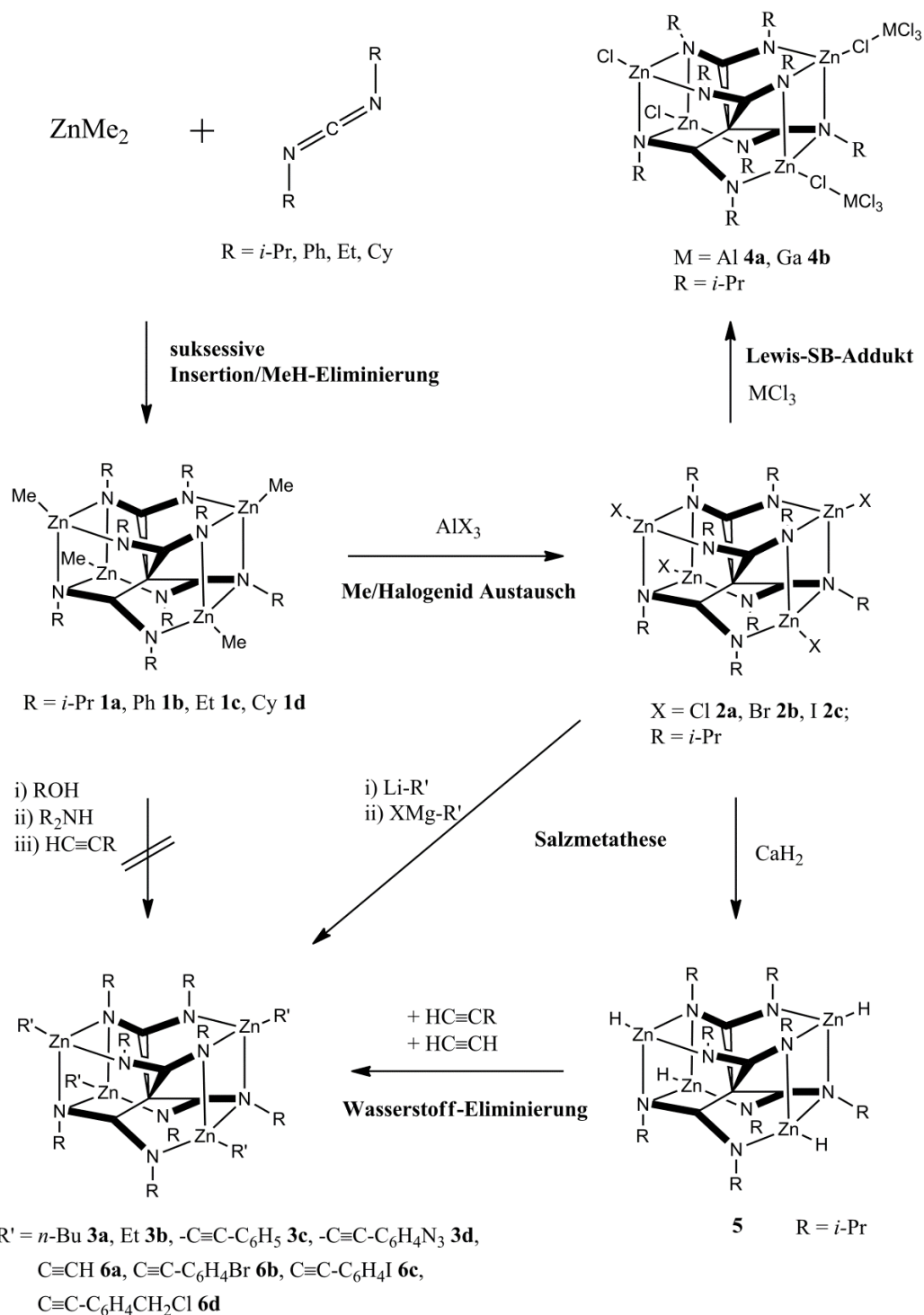
Ein Vergleich der ^{13}C -CPMAS-Spektren von **7b** und der Ausgangsverbindung **2a** zeigt deutliche Parallelen (Abb 2.1.12). So konnten die charakteristischen Signale des tetranuklearen Zinkamidinats wie *i*-Pr-Einheiten (23.5-26.8 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 46-50 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)), Kohlenstoffatome des Amidinatrückgrats (169.6 ppm (CN_2)) und das zentrale Kohlenstoffatom der $\text{C}(\text{CN}_2)_4$ -Einheit bei 72.8 ppm im Spektrum von **7b** eindeutig nachgewiesen werden. Offensichtlich sind in **7b** die clusterartigen Zinkamidinate als Substruktur erhalten. Gleichzeitig treten bei -6.0 bis -0.5 ppm zusätzliche Signale auf, die möglicherweise auf die Kohlenstoffatome der *n*-Bu-Linkereinheiten zurückzuführen sind. Im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum des *n*-Bu-substituierten Komplexes **3a** (Zn-CH_2 18.5 ppm) sind diese Signale allerdings deutlich zu höherem Feld verschoben. Möglicherweise kann dies auf die α,ω -Bindung zu zwei Zinkzentren zurückgeführt werden. In der Literatur existieren jedoch leider keine Beispiele für Zinkalkylverbindungen mit diesem Strukturmerkmal für einen Vergleich. Einzig für das 1,4-Dilithiobutan sind spektroskopische Daten angegeben.^[69,70] Dieses zeigt im ^1H -NMR-Spektrum aus der Lösung Signale chemisch unterschiedlicher Butandiid-Ionen, wobei die korrespondierenden ^{13}C -Resonanzen der Li-gebundenen Kohlenstoffatome bei 5.6 ppm und 9.2 ppm liegen, während die Signale der

Methylenkohlenstoffatome bei 31.7 ppm und 33.4 ppm auftreten ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$). Die Tatsache, dass **7b** Signale bei höherem Feld aufweist, spricht in jedem Fall für die Anwesenheit von M-C-Bindungen. Somit existieren auch für **7b** einige Hinweise, die auf die Bildung einer MOF-analogen Gerüststruktur schließen lassen. Ein eindeutiger Nachweis für die Verknüpfung der Tetraamidinatknotenpunkte lässt sich jedoch aus dem Festkörperspektrum nicht ableiten. Zur detaillierteren Charakterisierung wurde eine Probe von **7b** zum Arbeitskreis von Prof. Dr. Ute Kolb (Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz) eingeschickt, um mittels Elektronenbeugungstomographie (ADT, *automated electron diffraction tomography*) eine Strukturlösung dieses Materials zu erhalten. Diese Methode erlaubt durch Kombination komplementärer Daten aus Elektroneneinkristall- und Röntgenpulverdiffraktometrie die Bestimmung und Verfeinerung von Zellparametern nach *Rietveld*-Methoden und kann zur Lösung von Kristallstrukturen nanokristalliner Stoffe eingesetzt werden.^[71] **7b** zersetzte sich jedoch während der Messung im Elektronenstrahl, sodass hierbei keine Beugungsdaten erhalten werden konnten.

Prinzipiell scheint die Synthese von MOF-analogen Gerüststrukturen basierend auf den tetranuklearen Zinkamidinaten $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnR}]_4\}$ möglich zu sein. Unter Verwendung unterschiedlicher Synthesekonzepte konnten die polymeren Materialien **7a** und **7b** durch Azid/Alkin-Click-Reaktion ausgehend von **3d** bzw. Salzeliminierungsreaktion ausgehend von **2a** dargestellt werden. Die spektroskopischen Daten der Polymerisationsprodukte **7a-b** zeigten die für die jeweilige Verknüpfungsreaktion erwarteten Signale der verbrückenden Linkereinheiten. Gleichzeitig konnte in beiden Fällen anhand charakteristischer NMR-Resonanzen gezeigt werden, dass in diesen Materialien die Zinktetraamidinateinheiten als Substrukturen enthalten sind. Hierbei wurde angenommen, dass diese als Knotenpunkte der dreidimensionalen Gerüststruktur über echte Zn-C-Bindungen zu den Linkereinheiten miteinander verknüpft sind. Aufgrund der Schwierigkeit, Einkristalle von **7a-b** zu erhalten, konnte allerdings keine detailliertere strukturelle Charakterisierung erfolgen.

2.1.8 Zusammenfassung

Die Einführung von Halogenidsubstituenten an den Zinkzentren der relativ unreaktiven Verbindung **1a** durch Reaktion mit AlX_3 zu $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnX}]_4\}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **2a**, Br **2b**, I **2c**) eröffnete Zugang zu einer vielseitigen Substitutionschemie unter Erhaltung des Tetraamidinat-Ligandsystems (Schema 2.1.11).



Schema 2.1.11: Überblick über die Substitutionschemie der vierkernigen Zink-Tetraamidinate.

Durch Salzmetathesereaktionen von **2a** mit Alkalimetallalkyl- oder Grignardverbindungen konnten die korrespondierenden alkylsubstituierten Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnR]_4\}$ ($R = \text{Me}$ **1a**; $n\text{-Bu}$ **3a**; Et **3b**; $\text{C}\equiv\text{CPh}$ **3c**; $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_3$ **3d**) in jeweils nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Weiterhin wurde ausgehend von **2a** das tetranukleare Zinkhydrid-Amidinat $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5** dargestellt, das sich durch eine erhöhte Reaktivität in Wasserstoffeliminierungsreaktionen mit CH-aciden Verbindungen auszeichnet. So konnten auf diesem Weg die Acetylid-substituierten Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2Zn-C\equiv CR]_4\}$ ($R = \text{Ph}$ **3c**, H **6a**, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$ **6b**, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}$ **6c**, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ **6d**) unter relativ milden Reaktionsbedingungen erhalten werden, wobei **6a** das erste Beispiel für ein neutrales Zink-Acetylid mit kovalent gebundenen terminalen $\text{HC}\equiv\text{C}$ -Einheiten ist. Hervorzuheben ist zudem, dass über die Wahl des Reaktionsweges auch Alkylsubstituenten mit zusätzlichen funktionellen Gruppen für potentielle Folgereaktionen wie z. B. Azid- (**3d**) oder Halogen-terminierte Phenylacetylderivate (**6b-d**) an den Zinkzentren eingeführt werden können. Die direkte Bindung von Substituenten über Heteroatome wie Alkoxy- oder Amidogruppen an die Zinkzentren führte hingegen zur Zersetzung des Ligandsystems via Carbodiimideliminierung. Neben der Substitutionschemie konnten ausgehend von **2a** mit Gruppe III-Halogeniden die Lewis-Säure-Base-Addukte $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4[MCl_3]_2\}$ ($M = \text{Al}$ **4a**, Ga **4b**) dargestellt und vollständig strukturell charakterisiert werden. Vergleichende Betrachtung der Bindungslängen und -winkel des Tetraamidinatsystems in **1a-6a** zeigten gute Übereinstimmung. Die Einführung unterschiedlicher Substituenten am Zink hat demnach nur einen geringen Einfluss auf die Strukturparameter dieser Komplexe. Des Weiteren wurde die Verknüpfung der Tetraamidinate über organische Linker zu polymeren Gerüststrukturen untersucht. Hierbei führten die Reaktionen der Komplexe **2a** mit 1,4-Dilithiobutan sowie **3d** mit p -Diethinylbenzol in Salzmetathese- bzw. Azid/Alkin-Click-Reaktionen zu den polymeren Produkten **7a-b**, die durch spektroskopische Methoden und Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert wurden. Hierbei wurde die Bildung der jeweiligen Linkereinheiten anhand charakteristischer Merkmale nachgewiesen und gezeigt, dass die Tetraamidinate als Substrukturen in diesen Materialien enthalten sind. Eine detailliertere strukturelle Charakterisierung konnte jedoch nicht erfolgen, da keine Einkristalle von **7a-b** erhalten wurden.

2.2 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantriamidinen

2.2.1 Einleitung

N,N'-chelatisierende Amidinatliganden sind in den letzten Jahren aufgrund der einfachen Einstellbarkeit ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften,^[8,31,34] welche die Synthese maßgeschneiderter Metall-Komplexe für Applikationen in Katalyse und Materialwissenschaft erlaubt, in den Fokus der Forschung gerückt.^[72] Multifunktionale Polyamidine, die zwei oder mehr Amidin-Einheiten in einem Molekül tragen, sind hingegen kaum untersucht, obwohl sie Potential für die Synthese von homo- oder heterometallischen Mehrkernkomplexen mit möglicherweise sehr interessanten katalytischen Eigenschaften bieten. Die einzige Anwendung dieser Substanzklasse kommt einigen neutralen aromatischen Tetraamidinen aufgrund ihrer Anti-Proteinase-Aktivität in der Krebsforschung zu.^[73]

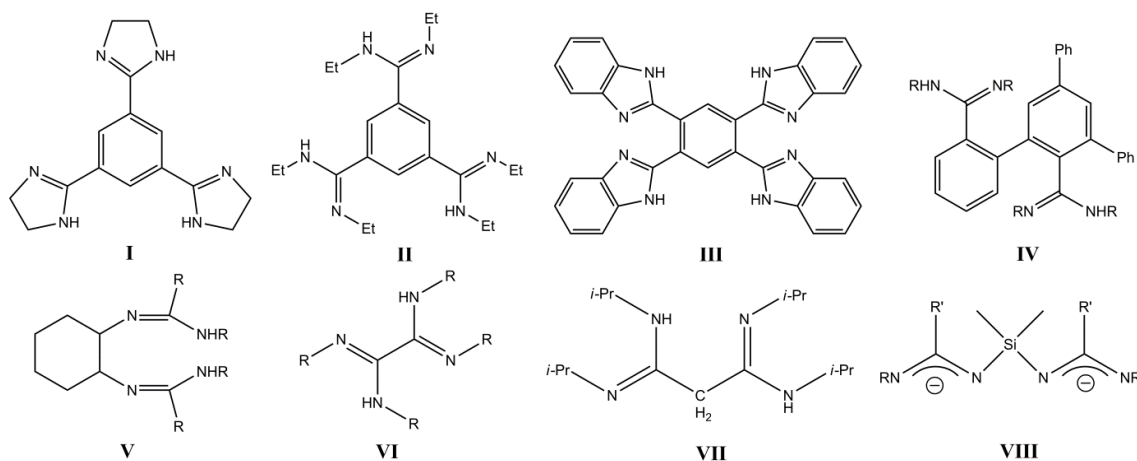


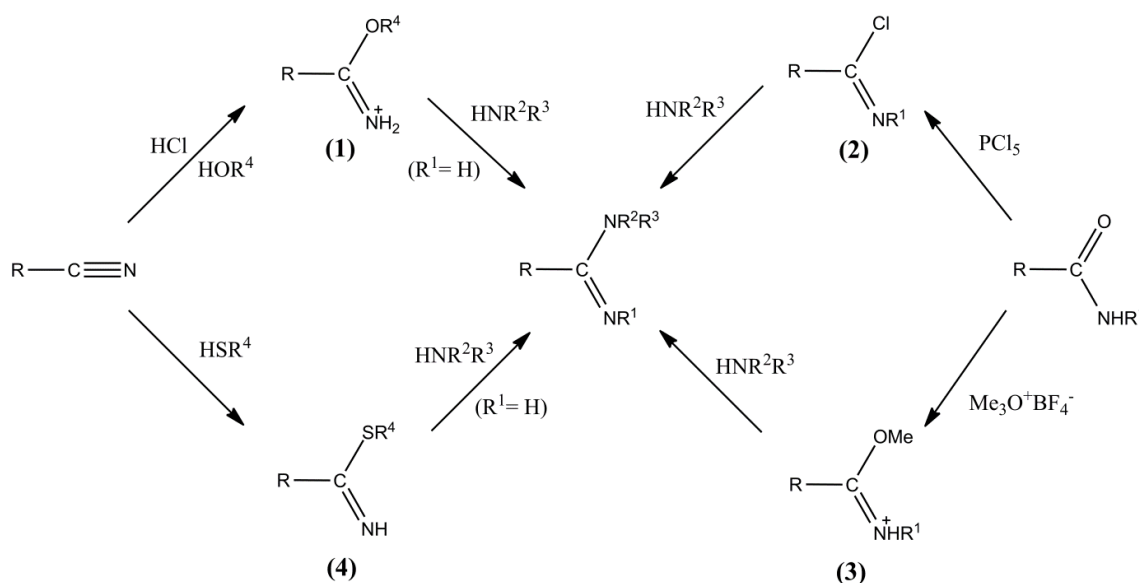
Abb. 2.2.1: Übersicht einiger Polyamidin-Liganden (R = Alkyl, Aryl).^[74-76]

Bislang sind allerdings nur wenige Polyamidine in der Literatur bekannt (Abb. 2.2.1). In den meisten Fällen sind die Amidineinheiten dabei über einen zentralen Phenylspacer verbrückt. Multidentate Polyamidine, bei denen die Amidin-Einheiten an ein Einzelatom gebunden sind, beschränken sich auf einige Me₂Si- und CH₂-verbrückte Verbindungen (VII-VIII).^[75,76] Dagegen sind Methan-Derivate mit isoelektronischen funktionellen Gruppen wie Nitroform CH(NO₂)₃, Tetranitromethan C(NO₂)₄ und

Tetramethylmethantetracarboxylat $C(COOMe)_4$ seit Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt.^[77,78] Im Folgenden soll die Synthese und Reaktivität von Methantris- und -tetraamidinen diskutiert werden.

2.2.2 Organische Syntheserouten für Amidine

Die Darstellung von Amidinen ist seit langer Zeit in der präparativen organischen Chemie etabliert. Erste Arbeiten zur Synthese dieser Substanzklasse wurden bereits 1860 von *Pinner et al.* durchgeführt. Seither wurde eine Vielzahl organischer Syntheserouten entwickelt, um Amidine unterschiedlicher Substitutionsmuster darzustellen.^[79] Hierbei kommt den Methoden ausgehend von Nitrilen und Carbonsäureamiden die größte Bedeutung zu, da meist sehr gute Ausbeuten an Amidin bei relativ geringem präparativen Aufwand erzielt werden. Schema 2.2.1 gibt einen Überblick über die Reaktionswege, die ausgehend von Nitril oder Carbonsäureamid zum Amidin führen, wobei isolierbare Zwischenstufen sowie die Substitutionsmuster der jeweils resultierenden Amidine angegeben werden.^[80]

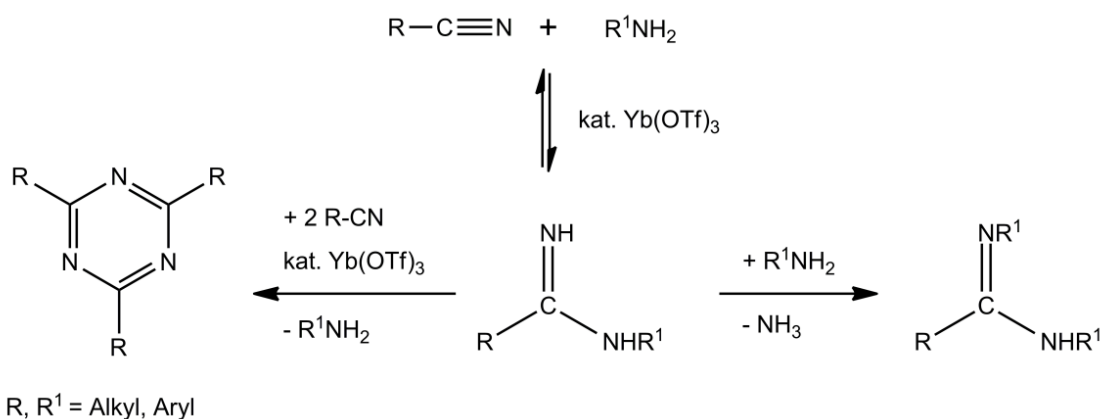


Schema 2.2.1: Darstellung von Amidinen ausgehend von Nitrilen oder Carbonsäureamiden (R , R^1 , R^2 , R^3 = H, Alkyl, Aryl).^[80]

Die Aktivierung monosubstituierter Amide $RC(O)NHR^1$ kann durch Halogenierung mit PCl_5 zum jeweiligen Imidoylechlorid $RC(NR^1)Cl$ **(2)** erfolgen.^[81] Eine andere Möglichkeit besteht in der Alkylierung des Acyl-Sauerstoffatoms durch Trimethyloxoniumtetrafluoroborat $[Me_3O]^+[BF_4]^-$ zum Iminoetherhydrotetrafluoroborat $[RC(N(R^1)H)OMe]^+[BF_4]^-$ **(3)**.^[82] Durch anschließende Umsetzung von Imidoylechlorid bzw. Iminoether-Salz mit primären oder sekundären Aminen werden N,N' -substituierte

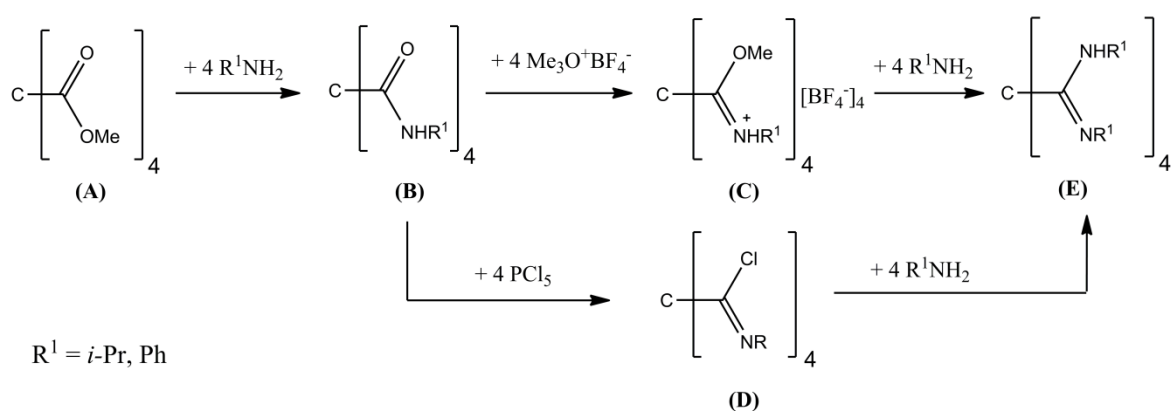
Amidine in meist guten Ausbeuten erhalten.^[83] Die Isolation der Imido-yl-Zwischenstufe (**2**) ist wegen dessen hoher Reaktivität nicht in jedem Fall möglich. Allerdings können Halogenierung und Aminolyse auch als Eintopf-Synthese durchgeführt werden, um diese Problematik zu umgehen.

Die Darstellung von Amidinen ausgehend vom Nitril erfolgt meist durch die *Pinner*-Reaktion. In einem wasserfreien Medium wird das Nitril säurekatalysiert mit stöchiometrischen Mengen Alkohol zum Iminoetherhydrochlorid $[\text{RC}(\text{NH}_2)\text{OR}]^+[\text{Cl}]^-$ (**1**), dem sogenannten *Pinner*-Salz, umgesetzt. Im nachfolgenden Schritt erfolgt wiederum durch Aminolyse mit primären oder sekundären Aminen die Bildung eines N-mono- bzw. N,N-disubstituierten Amidiniumhydrochlorids. Aus diesem wird durch alkalische Aufarbeitung das korrespondierende Amidin erhalten.^[84] Bei einer modifizierten Variante der *Pinner*-Reaktion wird zunächst ein Iminothioether $\text{RC}(\text{NH})\text{SR}$ (**4**) gebildet und anschließend mit aromatischen oder aliphatischen Aminen zum Amidin umgesetzt. Die Iminothioether-Methode eignet sich besonders zur Umsetzung Säure-empfindlicher Substrate. Durch Einsatz von *Lewis*-aciden Lanthanoid-Katalysatoren wie z. B. La^{3+} -, Yb^{3+} - oder Sc^{3+} -Triflats sind allerdings auch N,N'-substituierte Amidine direkt durch Reaktion von Nitrilen mit primären Aminen zugänglich (Schema 2.2.2). Diese Reaktion ist stark vom molaren Verhältnis der Edukte abhängig. Bei stöchiometrischer Reaktionsführung wird vorwiegend das symmetrisch N,N'-disubstituierte Amidin gebildet. Liegt dagegen das Nitril im Überschuss vor, so wird als Hauptprodukt das Triazin ($\text{N}=\text{CR}$)₃ erhalten.^[85]



Schema 2.2.2: Yb(OTf)₃-katalysierte Reaktion zur Darstellung von N,N'-disubstituierten Amidinen oder Triazin in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis RCN : R¹NH₂.^[86]

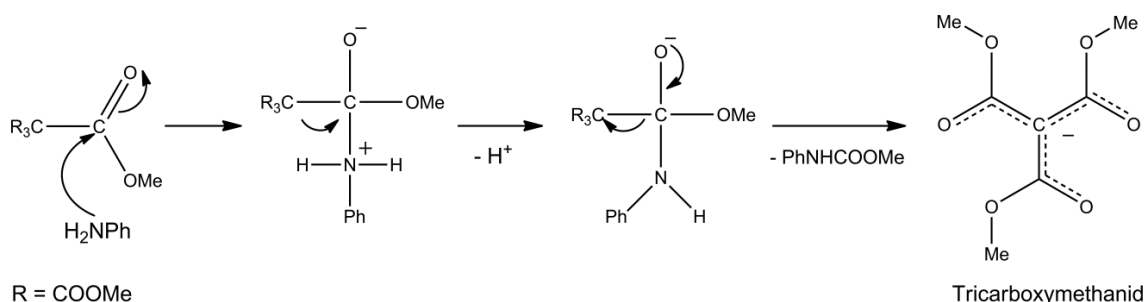
Für die Synthese von symmetrisch N,N'-disubstituiertem Methantetraamidin $C[C(NR)NHR]_4$ über die oben vorgestellten Syntheserouten wurden aus der Literatur bekannte Verbindungen mit vierfach funktionalisiertem Kohlenstoff ausgewählt, aus denen durch einfache Umwandlung (FGI = *functional group interconversion*) die entsprechenden Edukte zugänglich sein sollten. Schema 2.2.3 zeigt die Syntheseplanung ausgehend vom Methylmethantetracarboxylat $C[COOMe]_4$.^[78] Dieses sollte zunächst durch Aminolyse mit primärem Amin NH_2R^1 ($R^1 = i\text{-Pr, Ph}$) zum korrespondierenden Methantetrasäureamid $C[C(O)NHR^1]_4$ (**B**) umgesetzt werden, um anschließend über Imidoester (**C**) oder Imidoylechlorid (**D**) zur Zielverbindung (**E**) zu gelangen.



Schema 2.2.3: Syntheseplanung zur Darstellung von $C[C(NR^1)NHR^1]_4$ (**E**) ausgehend von $C[COOMe]_4$ (**A**). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die bei den einzelnen Synthesestufen auftretenden Nebenprodukte weggelassen.

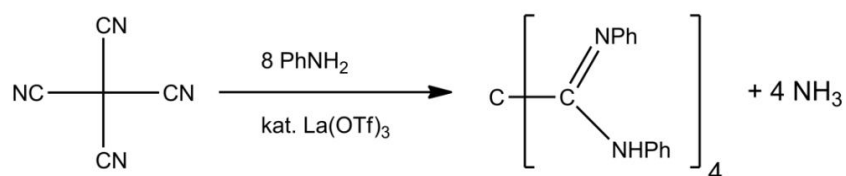
Hierbei erwies sich jedoch bereits die Aminolyse des Methantetraesters als problematisch. Mit Trimethylaluminium aktiviertes *i*-Pr-Amin^[87] führte nur zur Umsetzung einer Estergruppe, während die Reaktion von $C[COOMe]_4$ in kochendem Anilin zur vollständigen Umwandlung mit Bildung von $CH[C(O)NHPh]_3$ führte. Bei beiden Reaktionen kam es aber zur Abspaltung einer Estergruppe, sodass als Produkte ausschließlich $CH[COOMe]_2[C(O)NH*i*-Pr]$ oder das aus der Literatur bekannte Methantrisäureamid $CH[C(O)NHPh]_3$ ^[88] erhalten wurden. Eine mögliche Erklärung für die Zersetzungsreaktion von **(A)** liefert die zunehmend positive Polarisierung des zentralen Kohlenstoffatoms bedingt durch den $-I$ -Effekt der vier Carboxylat-substituenten.^[89] Die direkte Nachbarschaft zu Acylkohlenstoffatomen positiver Partialladung führt im Zuge des nukleophilen Angriffs durch $PhNH_2$ zur heterolytischen Spaltung der C-C-Bindung, wobei das Nebenprodukt Methyl-N-Phenylcarbammat entsteht. Begünstigt ist dieser Reaktionsweg durch die Bildung des sp^2 -hybridisierten Tricarboxymethanid-Anions $[C(COOMe)_3]^-$, da dieses durch die Verteilung der

negativen Ladung über drei Carboxygruppen als Enolat resonanzstabilisiert ist und dadurch eine bessere Abgangsgruppe darstellt als das Methanolat-Anion (Schema 2.2.4). Diese Hypothese bestätigend berichteten *Scholl et al.* über die Umsetzung von **(A)** mit verschiedenen Alkoholaten, wobei ebenfalls unter Abspaltung einer Estergruppe jeweils die Bildung von $[\text{C}(\text{COOMe})_3]^-$ nachgewiesen wurde.^[78] Da es sich bei der Zersetzung von **(A)** unter den Reaktionsbedingungen der Aminolyse offenbar um ein intrinsisches Problem handelt, ist Zielverbindung **(E)** auf diesem Syntheseweg nicht zugänglich.



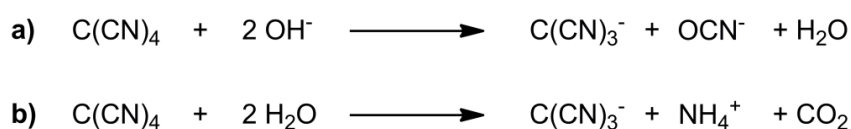
Schema 2.2.4: Postulierter Zersetzungsmechanismus von $\text{C}(\text{COOMe})_4$ nach nukleophilem Angriff von Anilin unter Bildung von Methyl-N-Phenylcarbamate und Tricarboxymethanid.

Ausgehend von $\text{CH}[\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]_3$ wurde versucht, das Methantrisamidin $\text{CH}[\text{C}(\text{NR})\text{NHR}]_3$ zu synthetisieren. Die Route über das Imidoylechlorid lieferte dabei jedoch ausschließlich Gemische unspezifischer Zersetzungsprodukte. Möglicherweise ist diese Problematik auf die Multifunktionalität des Methantrisäureamids zurückzuführen. Bei der Reaktion von PCl_5 mit Säureamiden entsteht als Nebenprodukt Phosphorylchlorid POCl_3 , welches seinerseits mit Säureamidfunktionen unter Bildung von Nitrilen reagieren kann.^[90] Die Alkylierung von $\text{CH}[\text{C}(\text{O})\text{NHPh}]_3$ mittels *Meerwein*-Salz $[\text{Me}_3\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$ verlief ebenfalls ohne Erfolg. Als großes Problem erwiesen sich hierbei die schlechte Löslichkeit des Säureamids und die daraus resultierende Unvollständigkeit der Umsetzung. Des Weiteren konnten diverse Nebenreaktionen wie z. B. die Alkylierung von Stickstoffatomen und die Bildung von Estergruppen spektroskopisch nachgewiesen werden.^[91]



Schema 2.2.5: Syntheseplanung zur La^{3+} -katalysierten Darstellung von $\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NHPh}]_4$ ausgehend von Tetracyanomethan.

Eine weitere Methode zur Darstellung des Methantetraamidins wurde ausgehend von Tetracyanomethan $\text{C}(\text{CN})_4$ untersucht (Schema 2.2.5). Die Umsetzung wurde in Anwesenheit katalytischer Mengen $\text{La}(\text{OTf})_3$ in Anilin bei 100 °C durchgeführt. Nach Entfernung des Anilins wurde ein orange-rötlicher polymerer Feststoff erhalten, der im IR-Spektrum eine starke CN-Streckschwingung bei 2169 cm^{-1} zeigte (vgl. $\text{C}(\text{CN})_4$ 2277 cm^{-1}). Ein ähnliches Resultat wurde in der Literatur von *Mayer et al.* für die Reaktion von $\text{C}(\text{CN})_4$ mit Ethanol beschrieben.^[92] Zudem wurde gezeigt, dass Tetracyanomethan sowohl mit Säuren als auch Basen jeweils unter Bildung des resonanzstabilisierten Tricyanmethanid-Anions $\text{C}(\text{CN})_3^-$ reagiert (Schema 2.2.6).

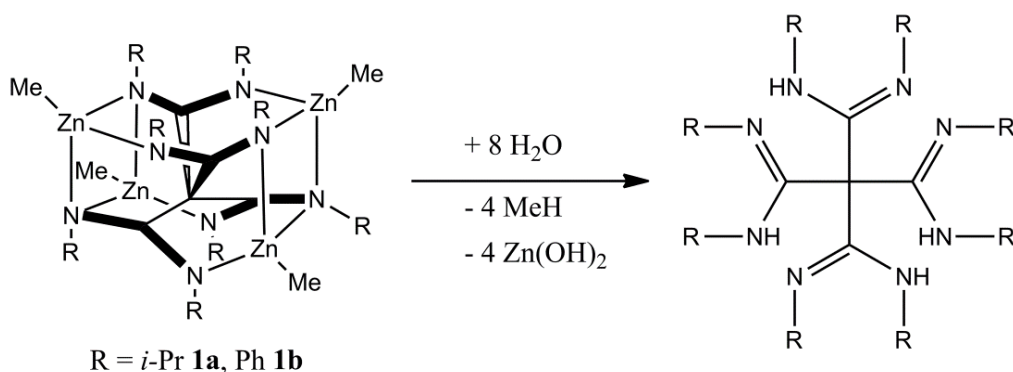


Schema 2.2.6: Alkalische (a) und saure (b) Hydrolyse von Tetracyanomethan.^[92]

Bei der Umsetzung von Tetracyanomethan mit Aminen kann von einem analogen Reaktionsweg ausgegangen werden. Als mögliche Produkte oder Intermediate dieser Reaktion kommen Ammoniumsalze des Tricyanmethanids oder das hochreaktive Cyanoform $\text{HC}(\text{CN})_3$ bzw. dessen Tautomer Dicyan-Ketenimin $(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$ in Frage. Cyanoform konnte aufgrund seiner Reaktivität bislang nicht in isolierter Form dargestellt werden, allerdings sind einige Derivate wie z. B. 1-Chloro-1-Amino-2,2-Dicyanoethylen $\text{NH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CN})_2$ bekannt, die bei erhöhten Temperaturen zur Polymerisation neigen.^[93] Das hypothetische Tricyanomethan wird in der Literatur mit einem geschätzten pK_a von -5 als eine der stärksten organischen Säuren angesehen und ist deutlich acider als Anilin (pK_a 4.58).^[94] Somit kann von der Bildung des sehr stabilen Tricyanmethanidanions ausgegangen werden, was zusätzlich durch die beobachtete Ähnlichkeit der CN-Streckschwingung zu $\text{KC}(\text{CN})_3$ im IR-Spektrum gestützt wird (2173 cm^{-1}).^[95] Methantris- oder -tetraamide sind daher auch auf diesem Syntheseweg nicht darstellbar.

2.2.3 Wässrige Hydrolyse von $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$

Wie aus Abschnitt 2.2.2 deutlich wurde, ist das freie Methantetraamidin $C[C(NR)NHR]_4$ durch die gängigen organischen Synthesewege zur Darstellung von Amidinen nicht zugänglich. In den tetranuklearen Zinkamidinen $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$ ($R = i\text{-Pr}$ **1a**, Ph **1b**) ist dieses Strukturmotiv jedoch in metallstabilisierter Form enthalten.



Schema 2.2.7: Erwartete Reaktionsprodukte der wässrigen Hydrolyse von **1a-b**.

Durch kinetisch-kontrollierte Hydrolyse von **1a** und **1b** unter Bildung von Methan und Zinkhydroxid sollte versucht werden, die korrespondierenden Methantetraamidine $C[C(NR)NHR]_4$ nach der in Schema 2.2.7 gezeigten Reaktionsgleichung zu synthetisieren. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchungen der Reaktion von **1a** mit Wasser in C_6D_6 zeigten jedoch einen anderen Reaktionsweg. Wie aus den Spektren in Abb. 2.2.2 ersichtlich ist, weist **1a** bei Raumtemperatur eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Hydrolyse auf. Ab 55°C kommt es jedoch zunehmend zur Bildung von Isopropylcarbodiimid $\text{C}(\text{Ni-Pr})_2$ und Trisamidinomethan $\text{CH}[C(\text{Ni-Pr})\text{NH}i\text{-Pr}]_3$ **8a**, wobei keinerlei Signale anderer Nebenprodukte oder Intermediate auftreten. Die Verbreiterung der Signale von **1a** ab 65°C ist auf die unter Kapitel 2.1.4 erläuterte Koaleszenz durch reversible Isomerisierung zwischen käfigartiger und offener Konfiguration von **1a** zurückzuführen. Obwohl $C[C(NR)NHR]_4$ in den NMR-Spektren nicht nachgewiesen wurde, kann dessen intermediäre Bildung und anschließende Zersetzung unter Carbodiimid-Eliminierung und Bildung von **8a** nicht ausgeschlossen werden (siehe Schema 2.2.8, postulierter Mechanismus). Die Tendenz zur Abspaltung einer funktionellen Gruppe wurde bereits für die isoelektronischen Verbindungen Tetranitromethan $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ und Methantetracarboxymethylester $\text{C}(\text{COOMe})_4$ in der Literatur beschrieben.^[96,78]

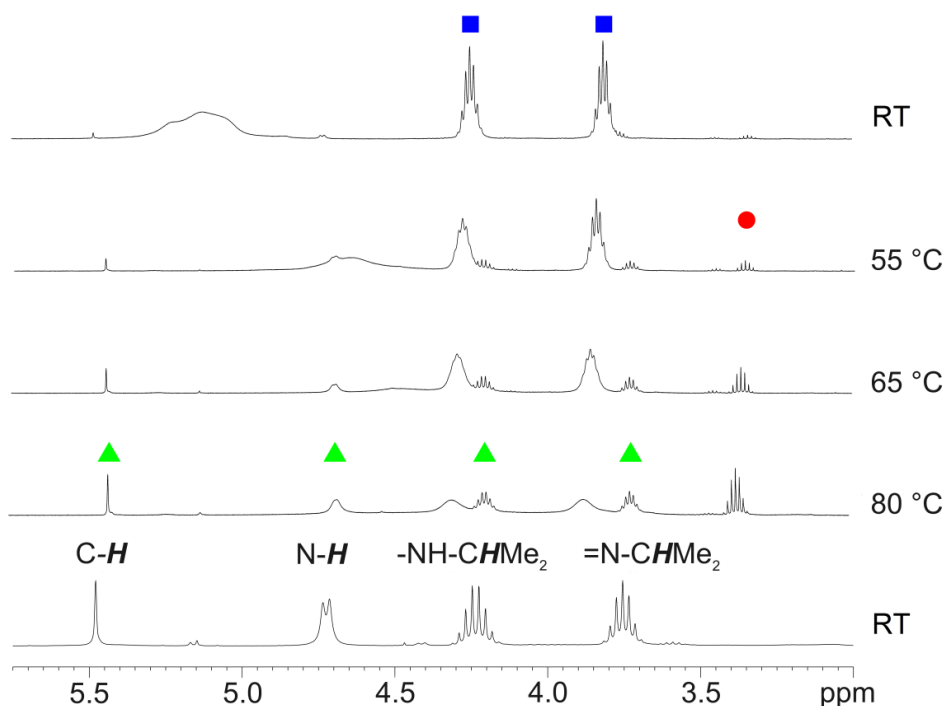
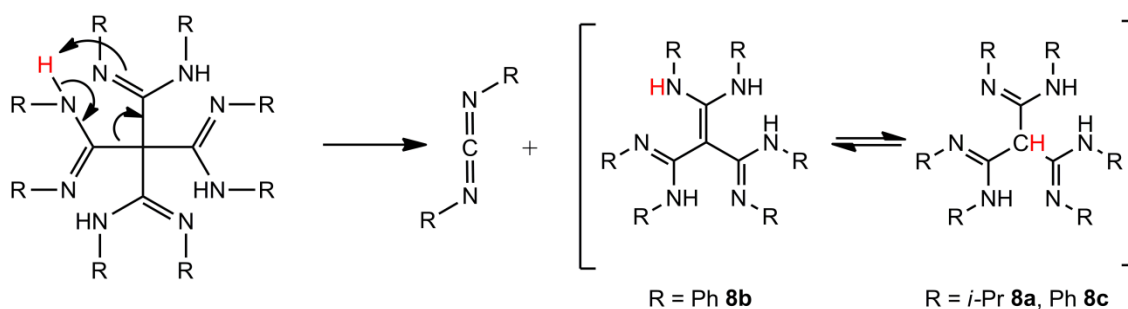


Abb. 2.2.2: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Studie der Hydrolyse von **1a** mit Wasser in C_6D_6 und Vergleichsspektrum der isolierten Verbindung $\text{HC}[\text{C}(\text{Ni-Pr})\text{N}(\text{i-Pr})\text{H}]_3$ (**1a** ■, **8a** ▲, $\text{C}(\text{Ni-Pr})_2$ ●).

Diese reagieren in alkalischer Lösung unter Bildung von $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ bzw. $[\text{C}(\text{COOMe})_3]^-$. Auch die unter Abschnitt 2.2.2 beschriebene Aminolyse von $\text{C}(\text{COOMe})_4$ mit primären Aminen zeigte dies in analoger Weise. Als Triebkraft dieser Reaktionen dient jeweils die Bildung eines resonanzstabilisierten Anions mit sp^2 -Geometrie des zentralen Kohlenstoffatoms. Im Unterschied zum Methantetraamidin handelt es sich bei den korrespondierenden Nitro- und Carboxylat-Verbindungen jedoch um isolierbare Stoffe, deren Abbau erst durch den Angriff eines Nukleophils eingeleitet wird. Die Zersetzung des Methantetraamidins hingegen verläuft spontan, wobei der postulierte Mechanismus dieser Reaktion dem der Decarboxylierung von β -Ketosäuren oder 1,3-Dicarbonsäuren entspricht.^[97]



Schema 2.2.8: Postulierter Zersetzungsmechanismus des Methantetraamidins $\text{C}[\text{C}(\text{NR})\text{NHR}]_4$ unter Bildung von **8a-c** und Carbodiimid $\text{C}(\text{NR})_2$.

Eine vergleichbare N-analoge Decarboxylierung ist in der Amidinchemie bislang unbekannt. Einzig für einige Kupfer-Guanidinate $[\text{Me}_2\text{NC}(\text{Ni-Pr})\text{Cu}]_2$ und das Aluminium-Amidinat $[\text{MeC}(\text{Ni-Pr})_2]_3\text{Al}$ sind thermische Zersetzungsreaktionen, die oberhalb von 200 °C zur Abspaltung von Carbodiimid führen, in der Literatur beschrieben.^[98] Der organische Rest des Rückgrat-Kohlenstoffatoms der austretenden Amidinateinheit wird dabei auf das Metall übertragen. Somit handelt es sich formal um die Umkehrung einer Insertionsreaktion. Unter Berücksichtigung der sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen scheint es aber unwahrscheinlich, dass bei der Hydrolyse von **1a** ein solcher Mechanismus auftritt.

8a wurde als farbloser, kristalliner Feststoff durch Sublimation bei 80 °C aus dem Rohprodukt isoliert und mittels verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert. Das im ^1H -NMR-Spektrum in Toluol- d_8 bei 5.37 ppm auftretende Singulett wurde dabei der zentralen sp^3 -hybridisierten CH -Einheit zugeordnet, was zusätzlich durch C_H -COSY- und DEPT90-Messungen bestätigt werden konnte (Abb. 2.2.3 und 2.2.4).

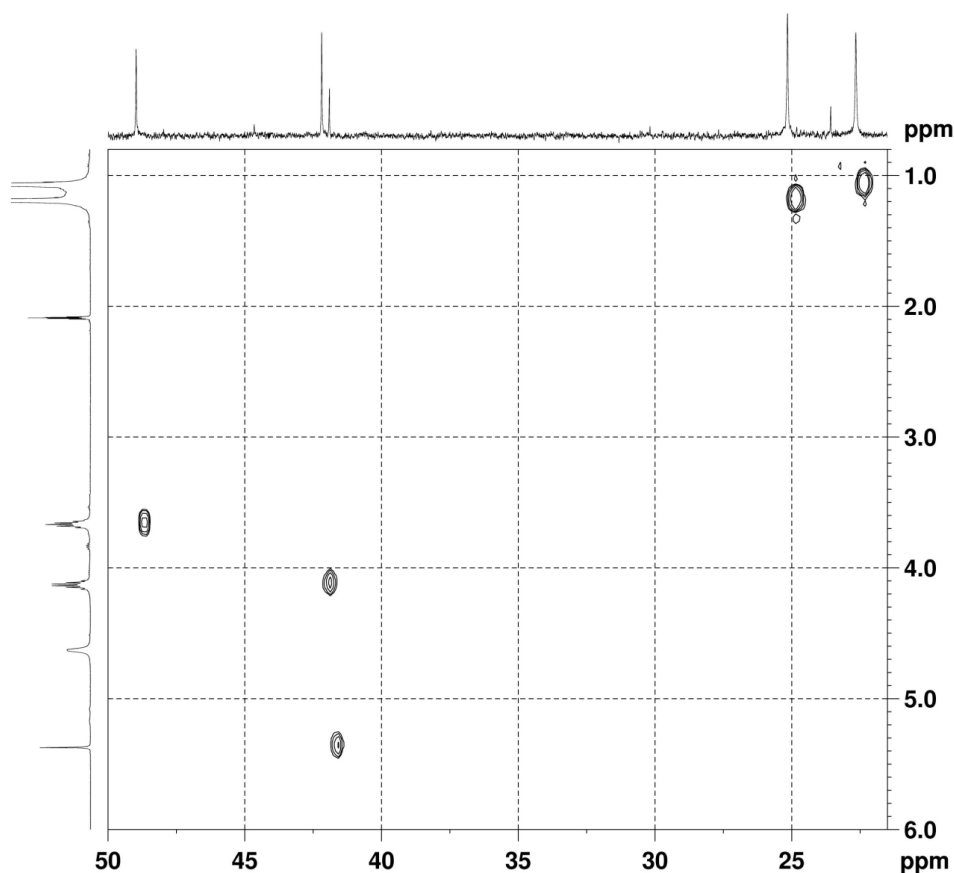


Abb. 2.2.3: C_H -COSY-Spektrum von **8a** in Toluol- d_8 zur Identifikation der NH - (4.63 ppm) und CH -Resonanzen (5.37 ppm).

Wie aus dem ^1H -COSY-Spektrum hervorging, liegt die NH -Resonanz bei 4.63 ppm aufgrund einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu einem benachbarten CH des i -Pr-Substituenten als Dublett vor. Zwei weitere stark verbreiterte Dubletts, ein Septett sowie ein Multiplett (Dublett von Septetts) sind auf die zwei nicht-äquivalenten i -Pr-Gruppen in **8a** zurückzuführen. Die Struktur von **8a** konnte aus diesen spektroskopischen Daten zweifelsfrei abgeleitet werden. Zur Untersuchung einer möglichen prototropen N,C -Tautomerie der zentralen CH -Einheit wurden temperaturabhängige ^1H -NMR- und DEPT90-Messungen im Bereich zwischen -40 und $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol- d_8 durchgeführt. Dabei wurde Koaleszenz der vier diastereotopen Methylgruppen der i -Pr-Einheiten oberhalb von $-10\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet, jedoch im gemessenen Temperaturbereich keine Anzeichen für ein Tautomeriegleichgewicht gefunden.

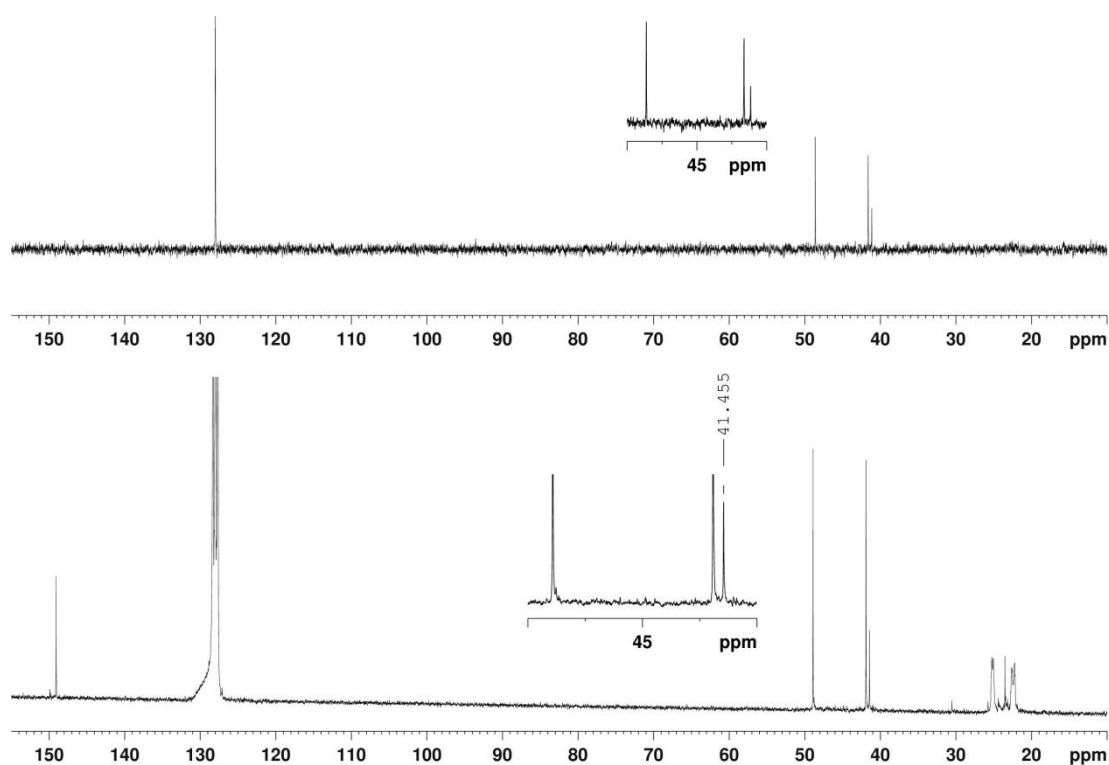


Abb. 2.2.4: DEPT90- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von **8a** in C_6D_6 zur Identifikation der charakteristischen CH -Resonanz bei 41.4 ppm.

Im Gegensatz dazu wurden durch Hydrolyse des Ph-substituierten Tetraamidinatkomplexes $\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{ZnMe}]_4$ **1b** beide N,C -Tautomere, $\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NPhH}]_2[\text{C}(\text{HNPh})_2]$ **8b** und $\text{HC}[\text{C}(\text{NPh})\text{NPh}]_3$ **8c**, erhalten. Die Strukturen von **8b** und **8c** wurden mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie verschiedener spektroskopischer Methoden aufgeklärt. **8b** wurde in Form farbloser Kristalle aus einem Cyclohexan/Dichlormethan-Gemisch durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten.

Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2.2.5). Das zentrale sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom C1 ist an drei weitere Kohlenstoffatome in einer trigonal-planaren Anordnung gebunden (C4-C1-C3 $121.38(13)^\circ$, C4-C1-C2 $120.64(14)^\circ$, C3-C1-C2 $117.97(14)^\circ$). Die Bindungslängen innerhalb dieser C₄-Einheit weichen von den typischen Werten für C-C-Einfach- und -Doppelbindungen ab. Die Bindungen C1-C2 und C1-C3 ($1.486(2)$ Å, $1.476(2)$ Å) sind im Vergleich zu C-C-Einfachbindungen (1.54 Å) leicht verkürzt, während C1-C4 mit $1.391(2)$ Å länger als eine typische C-C-Doppelbindung (1.34 Å) ist. Diese Abweichung kann durch Delokalisierung von π -Elektronendichte über die gesamte C₄-Einheit erklärt werden. Die C-N-Bindungsabstände innerhalb der Amidin-Einheiten ausgehend von C2 und C3 entsprechen den typischen Werten, die in der CSD-Datenbank für das RNH-CR=NR-Fragment gefunden wurden (C-N-Einfachbindung: $1.372(28)$ Å, C-N-Doppelbindung: 1.29 Å). Insgesamt passen die Strukturparameter des Moleküls sehr gut zur Position der H-Atome, die in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden wurde. Ein weiteres wichtiges Strukturmerkmal stellen zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Aminoprotonen zu den Iminostickstoffatomen der Amidineinheiten dar (N5-H3...N3 1.93 Å, $\angle(N5-H3-N3)$ 138.6° ; N6-H2...N2 1.97 Å, $\angle(N6-H2-N2)$ 137.0°). Hierdurch wird die Konformation des Moleküls zusätzlich stabilisiert.

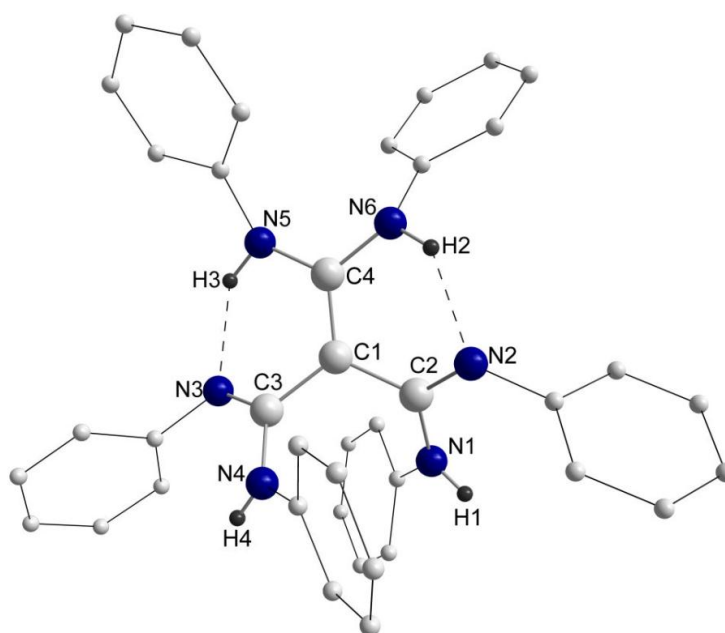


Abb. 2.2.5: Molekülstruktur von $C[C(NPh)N(Ph)H]_2[C(HNPh)_2]$ **8b**. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome außer NH entfernt und Ph-Reste verkleinert dargestellt. Gestrichelte Linien kennzeichnen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Das CH-Tautomere **8c** wurde durch Umkristallisation von **8b** aus Acetonitril bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Das für dieses Tautomer charakteristische Signal der zentralen sp^3 -hybridisierten CH-Einheit wurde im ^{13}C -CPMAS-Spektrum bei 51.0 ppm detektiert. Im Vergleich mit dem ^{13}C -Spektrum von **8a** liegt hierbei eine Tieffeldverschiebung dieser Einheit vor (vgl. 41.5 ppm). Aufgrund der starken Tendenz zur Tautomerisierung in Lösung wurde das entsprechende Protonensignal durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Studien bestimmt (C_6D_6 : 5.14 ppm; CD_3CN : 5.37 ppm). **8c** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ als Solvat mit einem Molekül Acetonitril (Abb. 2.2.6).

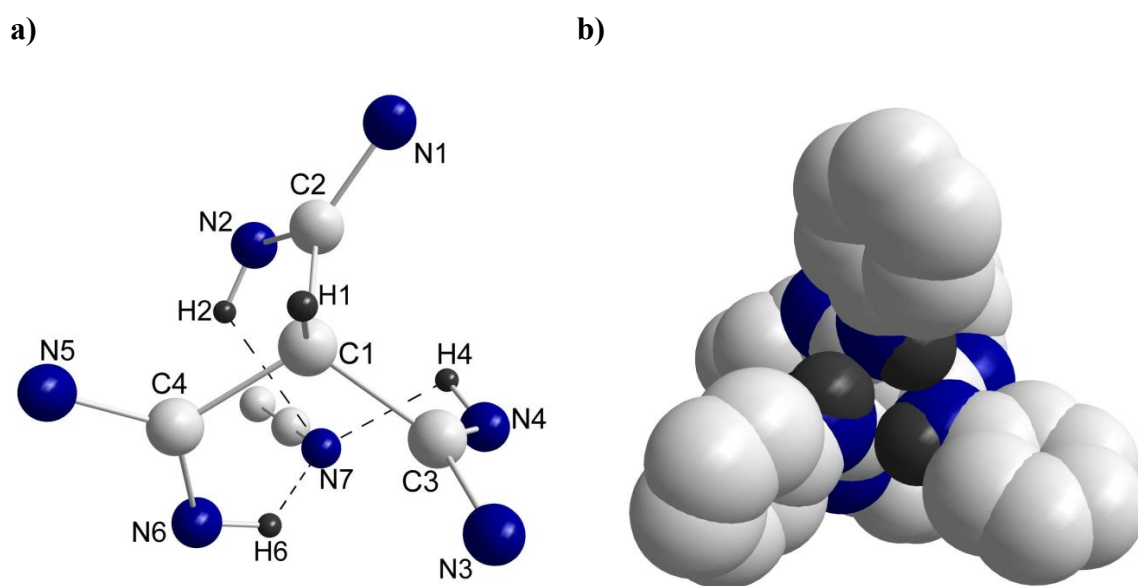


Abb. 2.2.6: a) Molekülstruktur von $\text{HC}[\text{C}(\text{NHPh})\text{NPh}]_3$ **8c**. Zur besseren Übersicht wurden Ph-Reste entfernt. Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt) ausgehend von Trisamidin zu Acetonitril. b) Kalottenmodell (Farbkodierung: C = hellgrau, N = blau, H = dunkelgrau). H-Atome der Phenylreste und Acetonitril sind nicht gezeigt.

Das zentrale sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom C1 ist an drei Amidin-Einheiten und ein Wasserstoffatom gebunden. Dieses wurde in der Differenz-Fourier-Synthese eindeutig gefunden und seine Position steht im Einklang mit den übrigen Strukturparametern des Moleküls. Die C-C-Bindungslängen innerhalb der C_4 -Einheit liegen im Bereich von C-C-Einfachbindungen (gemittelt: 1.5347 \AA). Die C-C1-C-Bindungswinkel sind mit 113° im Vergleich zum Tetraederwinkel leicht vergrößert, was durch den sterischen Anspruch der Amidineinheiten, insbesondere der Phenylreste erklärt werden kann. Die C-N-Bindungsabstände innerhalb der Amidineinheiten zeigen genau wie **8b** die typischen Werte für C-N-Einfach- und Doppelbindungen. Durch die Konformation der Amidingruppen ist die zentrale CH-Einheit vollständig durch Phenylreste abgeschirmt, während das Molekül auf der rückwärtigen Seite eine Mulde aufweist, in dessen

Zentrum die eng benachbarten NH-Gruppierungen lokalisiert sind (Abb. 2.2.6b). Das Acetonitril-Solvatmolekül zeigt drei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N7 und diesen N-H-Protonen ($N2-H2 \cdots N7$ 2.74 Å, $\angle(N2-H2-N7)$ 119.7°; $N4-H4 \cdots N7$ 2.68 Å, $\angle(N4-H4-N7)$ 123.2°; $N6-H6 \cdots N7$ 2.67 Å, $\angle(N6-H6-N7)$ 125.1°), wodurch die Konformation des Moleküls zusätzlich stabilisiert wird.

Im Gegensatz zur N,N'-Tautomerie, welche in zahlreichen Publikationen detailliert untersucht wurde,^[99] gibt es nur wenige Beispiele, welche die Existenz von N,C-Prototropen bei Amidinen belegen. Für einige Tautomere zyklischer Amidine (z. B. Abb. 2.2.7, **I**) konnte ein solches Gleichgewicht indirekt durch die selektive Reaktion von Methylacrylat mit deren C-C-Doppelbindungen in einer Michael-Addition nachgewiesen werden.^[100] Ebenso spielt das postulierte NH-Tautomer des Acetamidins **II** bei der Diels-Alder-Reaktion mit Tetrazin-Derivaten zu Aminopyridazinen eine wichtige Rolle.^[101] Ein weiteres Beispiel liefert das zyklische Keten-N,N'-Acetal **III**, das als Schlüssel-Intermediat bei der Synthese von Fulvenen oder Fulvadienen durch eine oxidative Kupplungsreaktion angesehen wird.^[102]

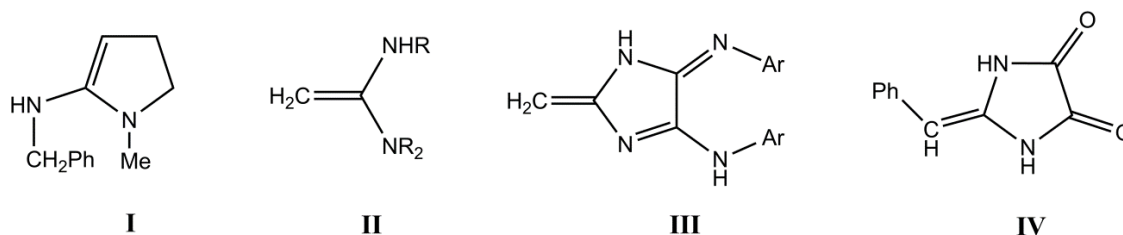


Abb. 2.2.7: Indirekt durch selektive Folgereaktionen nachgewiesene NH-Prototrope von Amidinen (**I-III**). **IV** repräsentiert das bis dato einzige isolierbare NH-Tautomer.

Aufgrund der Kurzlebigkeit der 1,1-Ethylendiamin-Spezies konnten diese bei allen angegebenen Beispielen jedoch nur indirekt nachgewiesen werden. Einzig das Imidazolin-dion **IV**, wurde in isolierter Form NMR-spektroskopisch charakterisiert.^[103] Anhand der Verbindungen **8b** und **8c** gelang somit erstmalig ein struktureller Nachweis für prototrope N,C-Tautomerie bei einem azyklischen Amidin.

2.2.4 NMR-Studie zur Lösemittelabhängigkeit der Tautomerie von **8b** und **8c**

Um die Lösemittelabhängigkeit des Tautomerie-Gleichgewichts zwischen **8b** und **8c** aufzuklären, wurden dynamische NMR-Studien im Temperaturbereich zwischen 25 und 75 °C in C₆D₆ und CD₃CN durchgeführt. Als Messsonde für die Gleichgewichtslage wurde dabei die relative Signalintensität der für **8c** charakteristischen CH-Resonanz (C₆D₆: 5.14 ppm; CD₃CN: 5.37 ppm) in Relation zum Integral aller aromatischen Protonen gesetzt (siehe Abb. 2.2.8). Die Ergebnisse dieser Analyse werden in Tabelle 2.2.1 gezeigt. Im Fall von C₆D₆ enthalten diese Werte einen systematischen Fehler, da das Lösemittelsignal innerhalb des integrierten Bereichs liegt. Die Tendenz dieser Messreihe ist dennoch eindeutig. **8b** liegt in C₆D₆ im gesamten Temperaturbereich mit über 80% Massenanteil als dominierende Spezies vor.

Tabelle 2.2.1: Lösemittel- und Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen **8b** und **8c** in C₆D₆ und CD₃CN.

	T [°C]	8b [%]	8c [%]
C ₆ D ₆	25	88.1	11.9
	50	86.5	13.5
	75	82.7	17.3
CD ₃ CN	25	68.4	31.6
	35	44.8	55.2
	55	32.9	67.1
	75	23.6	76.4

Die ¹³C-NMR- und DEPT90-Spektren zeigen vier Signale für die Phenylkohlenstoffe in **8b** (Abb. 2.2.9). Die chemische Äquivalenz der Phenylringe im ¹³C-Spektrum deutet auf einen schnellen intramolekularen Protonenaustausch zwischen Amino- und Iminogruppen hin. Folglich ist die C-C-Doppelbindung innerhalb der C₄-Einheit delokalisiert, was zur Stabilisierung dieser tautomeren Form beiträgt. Die weiteren charakteristischen Signale von **8b** sind das Ethylen-1,1-Diamidin-Kohlenstoffatom C=C(NHPh) (84.9 ppm), die Rückgrat-Kohlenstoffatome der Amidin-Einheiten N=C-NH (153.8 ppm) und das Ethylendiamin-Kohlenstoffatom C=C(NHPh) (143.5 ppm), die eindeutig im Spektrum identifiziert wurden.

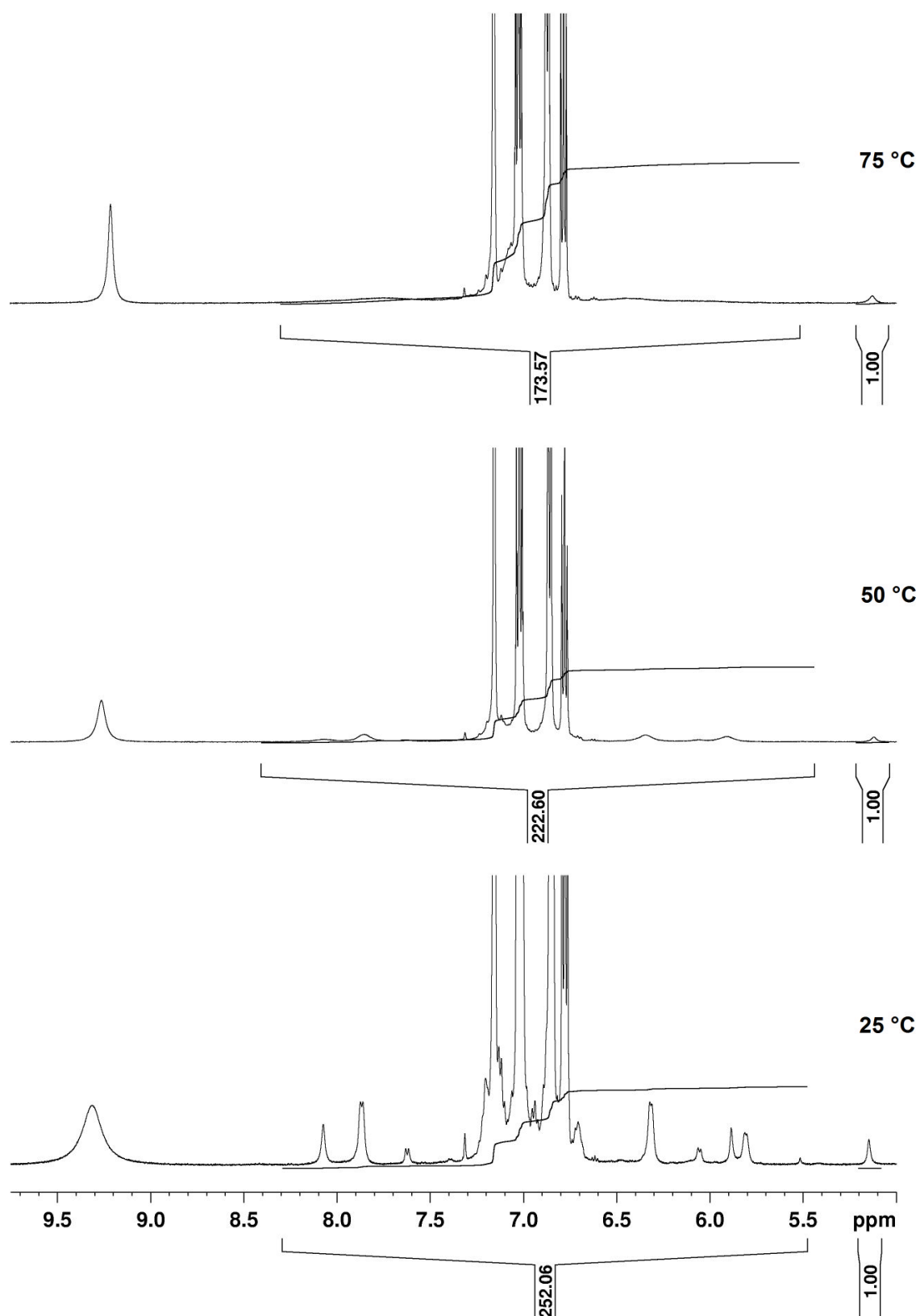


Abb. 2.2.8: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Studie zur Gleichgewichtslage zwischen **8b/8c** in C_6D_6 .

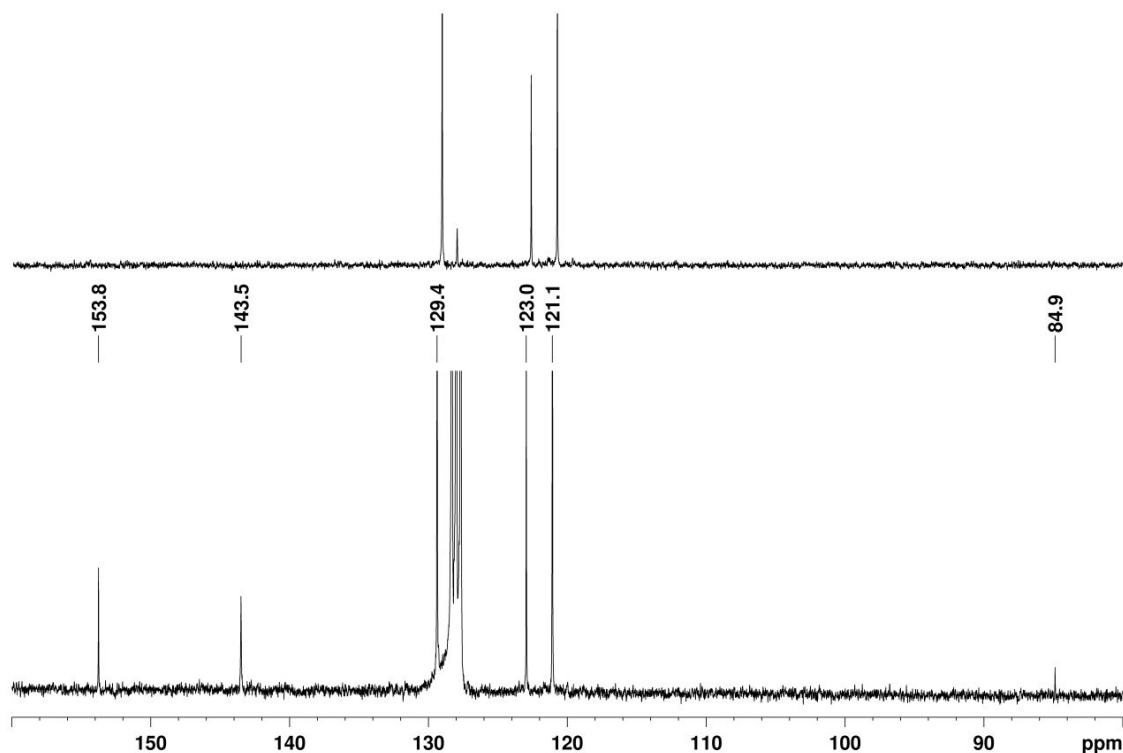


Abb. 2.2.9: ^{13}C -NMR- (unten) und DEPT90-Spektrum (oben) von **8b** in C_6D_6 . Anzahl und Form der aromatischen Resonanzen deuten auf einen schnellen intramolekularen Protonenaustausch hin, der zur chemischen Äquivalenz der drei unterschiedlichen Phenylsubstituenten führt.

Die Analyse der Gleichgewichtslage in Acetonitril zeigt eine deutliche Zunahme des Massenanteils von Tautomer **8c** im Zuge der Erwärmung von 31 auf 76%. Die Tatsache, dass sich durch Erwärmen das Gleichgewicht zugunsten von **8c** verschiebt, ist jedoch vorwiegend auf dessen erhöhte Löslichkeit bei höheren Temperaturen zurückzuführen. So fielen beim Abkühlen nach der Messung Einkristalle von **8c** im NMR-Röhrchen aus, die durch Vergleich der Zellparameter mittels Röntgenstrukturanalyse als **8c** identifiziert wurden. Die Bildung von **8c** kann somit in erster Linie auf Eigenschaften des Lösemittels (z. B. Polarität), weniger auf den Temperatureinfluss zurückgeführt werden. Die Kristallstrukturanalyse beider Formen zeigte zudem, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen einen Einflussfaktor auf das Gleichgewicht zwischen **8b** und **8c** darstellt. So treten bei **8b** zwei intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Aminprotonen und Iminogruppen auf und in **8c** drei intermolekulare Wasserstoffbrücken der Amidinprotonen zum Acetonitril-Solvatmolekül, die zur Stabilisierung der jeweiligen tautomeren Form beitragen. Somit kann das Gleichgewicht zu einem gewissen Grad via H-Brückenakzeptorqualität und Polarität des Lösemittels kontrolliert werden.

2.2.5 Theoretische Rechnungen zu den relativen Stabilitäten von 8a-c

Die unter Abschnitt 2.2.4 diskutierten experimentellen Befunde werfen die Frage auf, inwiefern die N-gebundenen Substituenten der Trisamidine Einfluss auf die Gleichgewichtslage zwischen den Tautomeren ausüben. Zur Aufklärung dieser Fragestellung wurden die relativen Stabilitäten der NH- und CH-Tautomere **8a-8c** sowie der H-substituierten Modellverbindungen **H8b** und **H8c** durch theoretische Studien in Kooperation mit Prof. Dr. Georg Jansen näher untersucht. Zunächst wurden ausgehend von den Kristallstrukturen die Molekülgeometrien der Ph-substituierten Verbindungen **8b** und **8c** mittels dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT+D3) unter Verwendung eines hochwertigen Basissatzes optimiert (Triple-Zeta-Valenz (def2-TZVP)).^[104] Nach Konvergenz wurde für **8b** C₂-Symmetrie und für **8c** C₃-Symmetrie gefunden. Die ermittelten Strukturparameter von **8c** wie z. B. C-C-Bindungslängen (1.545 Å) und C-C1-C-Winkel (113.2°) der zentralen C₄-Einheit zeigen dabei sehr gute Übereinstimmung zur Kristallstruktur. Zudem konnten mehrere stabilisierende Faktoren für dieses Tautomer gefunden werden. Es existieren drei CH- π -Kontakte zwischen Ph-H_{ortho}-Atomen mit dem π -System (CH_{ortho}...C_{meta} 2.87 Å, \angle (C-H_{ortho}-C_{meta}) 169.68°; vgl. Kristallstruktur: 2.98 Å, 3.02 Å, 3.13 Å) eines jeweils benachbarten Phenylrestes, von denen die zentrale CH-Gruppe umgeben ist (Abb. 2.2.10a).

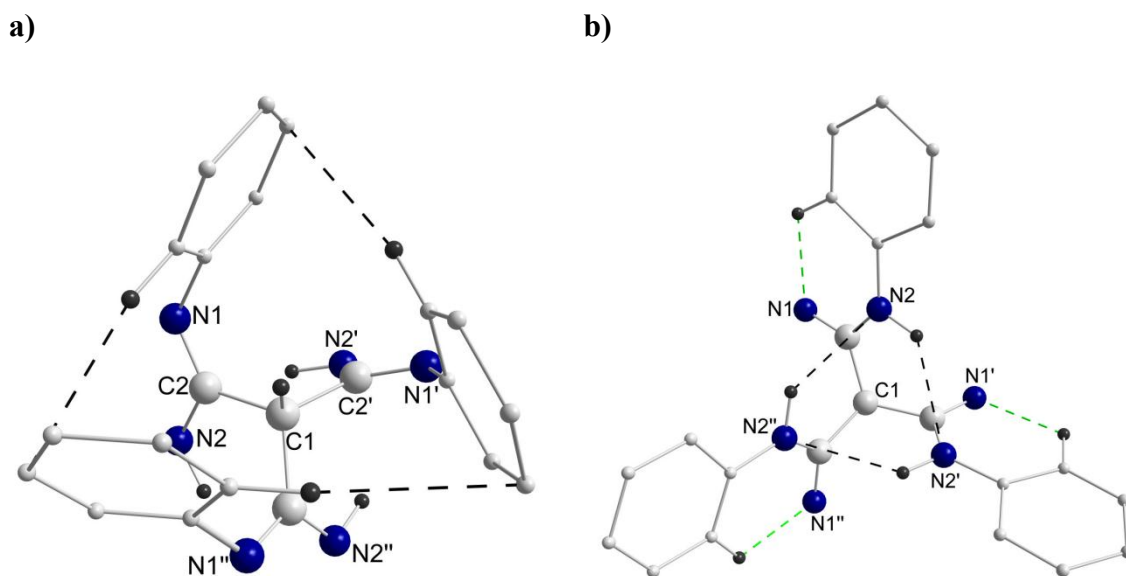


Abb. 2.2.10: Stabilisierende Faktoren der auf DFT+D3-Niveau erhaltenen Struktur von **8c** (C₃). Zur besseren Übersicht sind jeweils nur beteiligte Phenylsubstituenten und H-Atome in verkleinerter Darstellung gezeigt. **a)** CH- π -Wechselwirkung von H_{ortho}- zu C_{meta}-Atomen benachbarter Phenylringe. **b)** Intramolekulare Wasserstoffbrücken (schwarz gestrichelt) und Wechselwirkung von Phenyl-H_{ortho}-Atomen zum Iminostickstoffatom der Amidineinheiten in einem nahezu planaren H-C-C-N-C-N-Sechsring (grün gestrichelt).

Die übrigen drei Phenylreste weisen keine CH- π oder π - π -Wechselwirkungen zueinander auf. Allerdings liegt jeweils ein H_{ortho}-Atom innerhalb eines nahezu planaren H-C-C-N-C-N-Sechsrings mit einem relativ kurzen CH \cdots N-Donor-Akzeptorabstand von 2.28 Å (\angle (C-H_{ortho}-N) 119.61°), die eine weitere stabilisierende Wechselwirkung darstellt. Zusätzlich wurden drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidineinheiten mit NH \cdots N-Abständen von 2.55 Å (\angle (N-H-N) 133.21°) gefunden (Abb. 2.2.10b). Zusätzlich dazu wurde das Dipolmoment von **8c** auf DFT+D3-Niveau zu 2.42 Debye berechnet.

Die berechneten Strukturparameter von **8b** sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Daten der Kristallstruktur. Einzig der C1-C3-Abstand von 1.420 Å ist im Vergleich zum experimentellen Wert leicht verlängert (vgl. Kristallstruktur 1.391(2) Å), was auf einen etwas höheren Einfachbindungscharakter in der berechneten Struktur hinweist. Zudem wurden mehrere stabilisierende Faktoren für dieses Tautomer gefunden. Neben zwei CH- π -Kontakten mit H_{ortho}-C_{para}-Abständen von 2.87 Å (vgl. Kristallstruktur 2.87 Å, 2.90 Å) weist **8b** eine π - π -Wechselwirkung zwischen zwei Phenylsubstituenten benachbarter C(NHPh)(NPh)-Einheiten in der typischen parallel verschobenen Anordnung auf.

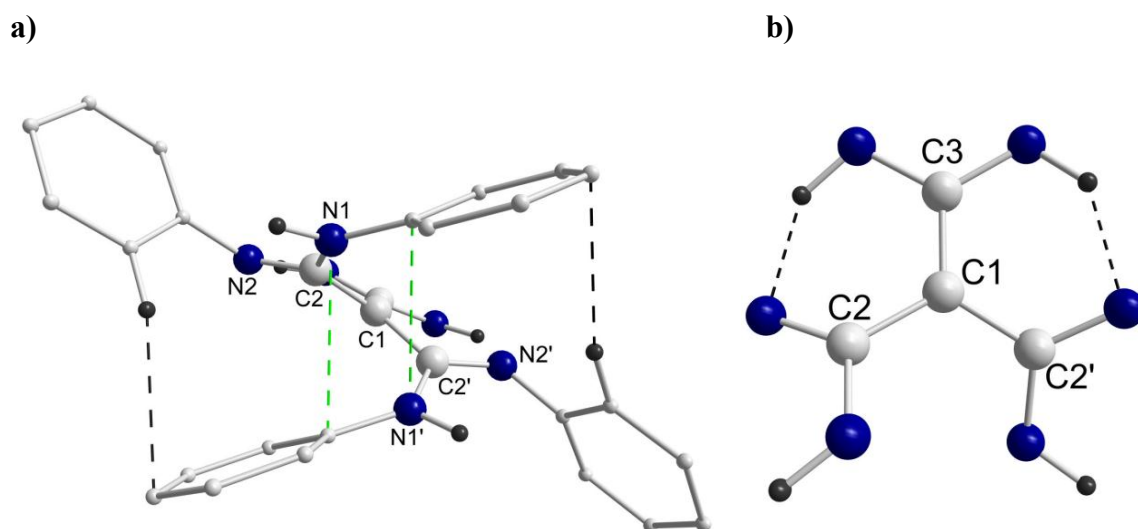


Abb. 2.2.11: Stabilisierende Faktoren der auf DFT+D3-Niveau erhaltenen Struktur von **8b** (C₂). Zur besseren Übersicht sind jeweils nur beteiligte Phenylsubstituenten und H-Atome in verkleinerter Darstellung gezeigt. **a)** CH- π -Kontakte von H_{ortho}- und C_{para}-Atomen benachbarter Phenylringe (schwarz gestrichelt), π - π -Wechselwirkung zweier typisch parallel verschobener Phenylringe mit zusätzlichem N-C_{ippo}-Kontakt von 3.084 Å (grün gestrichelt). **b)** Wasserstoffbrückenbindungen der Aminoprotomen zu Imino-N-Atomen der Amidineinheiten (schwarz gestrichelt).

Diese Phenylringe zeigen zusätzlich N(p)- π -Wechselwirkungen zur Aminoereinheit des jeweils benachbarten Amidinrests mit einem N1-C_{ipso}-Abstand von 3.084 Å (Abb. 2.2.11a). Des Weiteren existieren zwei kurze intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Aminoprotonen zum Iminostickstoffatom N2 der Amidineinheiten (NH \cdots N-Abstand 1.80 Å; vgl. Kristallstruktur 1.93 Å, 1.97 Å) (Abb. 2.2.11b). Auf DFT+D3-Niveau ist **8b** durch diese stabilisierenden Wechselwirkungen gegenüber **8c** energetisch bevorzugt (10.6 kJ/mol). Diese Energiedifferenz steht im Einklang mit dem aus *ab initio*-Rechnungen auf MP2-Niveau erhaltenen Wert von 12.3 kJ/mol.^[105] Zusätzlich weist **8b** im Vergleich zu **8c** ein geringeres Dipolmoment von 0.97 Debye auf (DFT+D3), was eine Erklärung für die bevorzugte Bildung von **8b** in unpolaren Lösemitteln liefert, während **8c** in polarem Solvens dominiert. Die Energiedifferenz ist zudem gering genug um zu erklären, warum **8b** in C₆D₆ nicht ausschließlich gebildet wird und eine Zunahme von **8c** bei Temperaturzunahme zu beobachten ist. Somit stehen die theoretischen Rechnungen in Einklang mit den experimentellen Befunden.

Die korrespondierenden Modellverbindungen **H8b** und **H8c** wurden ausgehend von den Kristallstrukturen **8b-c** nach Austausch aller Substituenten durch Wasserstoffatome und anschließender Geometrieoptimierung und Schwingungsfrequenzberechnung auf DFT+D3-Niveau erhalten.^[106] Bei den optimierten Strukturen handelt es sich um echte Minima auf der Potentialenergiefläche, wobei für **H8b** C₂- und für **H8c** C₃-Symmetrie gefunden wurde.

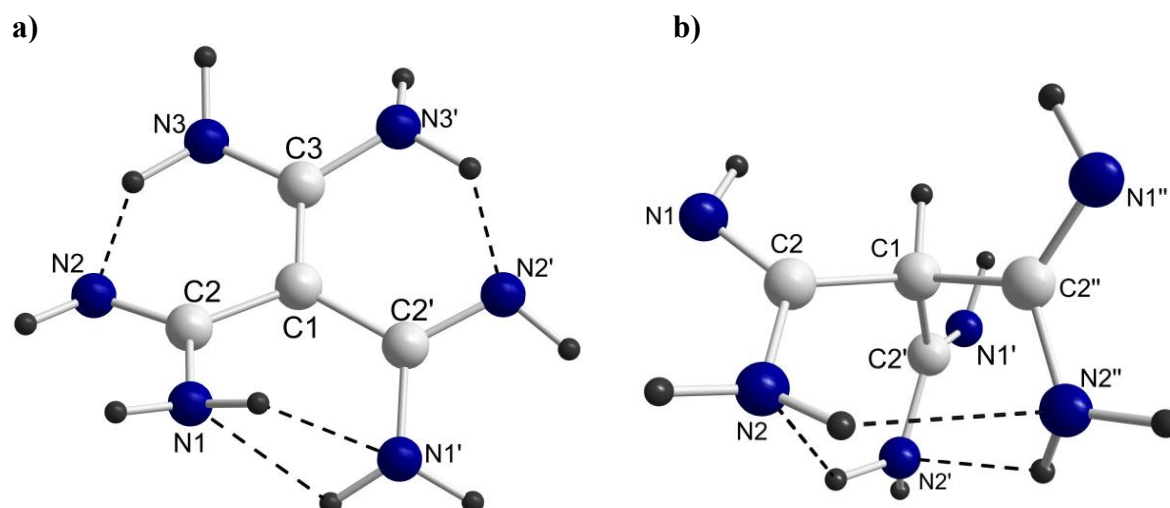


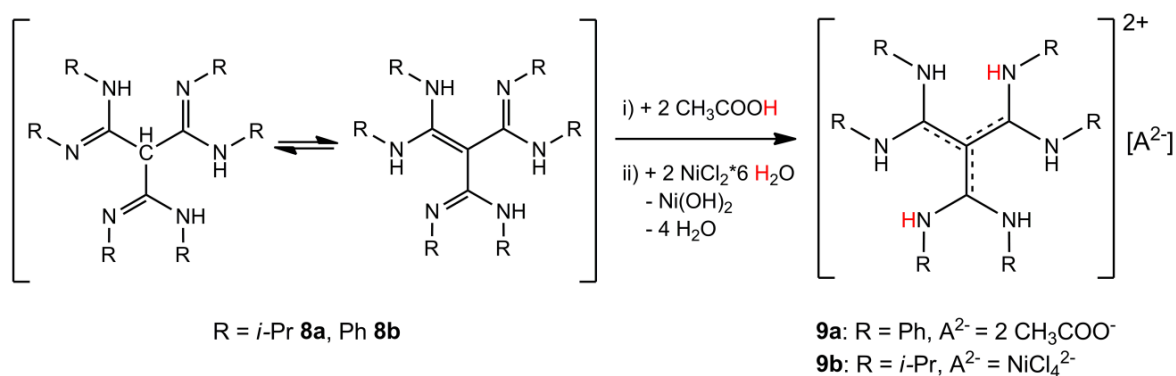
Abb. 2.2.12: Optimierte Strukturen und stabilisierende Wasserstoffbrückenbindungen (schwarz gestrichelt) der Modellverbindungen **H8b** (a) und **H8c** (b).

Im Vergleich zu den Ph-substituierten Systemen äußert sich der Substituentenaustausch durch das Wegfallen aller stabilisierenden CH- π -, π - π - und N(p)- π -Wechselwirkungen, wobei letztere in **H8b** durch zwei Wasserstoffbrücken-bindungen benachbarter Amidineinheiten mit einem NH \cdots N-Abstand von 2.39 Å ersetzt wurden (Abb. 2.2.12). Hierdurch ist **H8b** gegenüber **H8c** mit einem deutlich größeren Energieunterschied von 23.8 kJ/mol bevorzugt (DFT+D3).

Zur Untersuchung der relativen Stabilitäten der *i*-Pr-substituierten Tautomeren wurde zunächst ein Konformerenscan mit einem Molekülmechanik-Kraftfeld für beide Verbindungen durchgeführt. Die Geometrie der dabei gefundenen energetisch günstigsten zwölf NH- und fünfzehn CH-Tautomere wurde auf DFT+D3-Niveau mit einem *Split-Valence*-Datensatz optimiert. Anschließend wurden die jeweils zwei energetisch niedrigsten Konformere mit einem Triple-Zeta-Basissatz reoptimiert (DFT+D3). Hierbei wurde ein C₁-symmetrisches Konformer von **8a** als Energieminimum gefunden, das auf DFT+D3-Niveau um 1.9 kJ/mol gegenüber dem energetisch günstigsten NH-Konformer mit C₂-Symmetrie stabilisiert ist. Auf MP2-Niveau erhöht sich diese Energiedifferenz auf 3.3 kJ/mol. Als Erklärung für die experimentell beobachtete ausschließliche Bildung von **8a** in Lösung reicht dieser Unterschied jedoch nicht aus. Das nach DFT+D3 erhaltene Dipolmoment von **8a** beträgt 2.42 Debye während das des NH-Tautomers mit 1.02 Debye deutlich geringer ist. Als mögliche Erklärung für die bevorzugte Bildung von **8a** kommen demnach Wechselwirkungen mit benachbarten Dipolen oder einer polarisierbaren Umgebung in Frage. Zusätzlich sind die Amidineinheiten in **8a** gegenüber dem Ph-substituierten System sterisch weniger stark abgeschirmt, wodurch vermehrte Wechselwirkung mit Solvensmolekülen oder sogar intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Methantriamidinmolekülen als stabilisierende Faktoren denkbar sind.

2.2.6 Methantrisamidine in Säure-Base Reaktionen

Amidine sind Ampholyte. Über die Iminogruppen können sie als *Brønstedt*-Basen unter Bildung von Amidiniumsalzen Protonen aufnehmen. Die Protolyse der N-gebundenen Protonen der Amidineinheit hingegen führt zur Bildung von Amidinaten. In den ersten Reaktivitätsstudien an den neuartigen Trisamidinsystemen **8a-c** wurde deren Protonenakzeptorfähigkeit untersucht. Zu diesem Zweck wurde **8b** in Diethylether mit zwei Äquivalenten Essigsäure umgesetzt, wobei sich das zweifach protonierte Amidiniumsalz $[C(C(HNPh)_2)_3]^{2+}[CH_3COO^-]_2$ **9a** bildete. Analog reagierte die CH-tautomere Verbindung **8a** mit Nickel(II)chlorid-Hexahydrat in Acetonitril unter Bildung des Amidiniumdikations $[C(C(HNi-Pr)_2)_3]^{2+}[NiCl_4]^{2-}$ **9b** (Schema 2.2.9).



Schema 2.2.9: Darstellung von $[C(C(HNPh)_2)_3]^{2+}[CH_3COO^-]_2$ **9a** und $[C(C(HNi-Pr)_2)_3]^{2+}[NiCl_4]^{2-}$ **9b**.

9a kristallisierte bei Raumtemperatur aus einer Lösung in Diethylether durch langsames Verdampfen des Lösemittels. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **9b** wurden aus einer Acetonitril-Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. **9a** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 2.2.13), **9b** hingegen in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ (Abb. 2.2.14). Strukturell ähneln beide Verbindungen sehr dem NH-Tautomer **8b**, da sie ebenfalls ein zentrales sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthalten. In **9a** und **9b** liegen dagegen alle Stickstoffatome protoniert vor. Formal wurde demnach das Proton der CH-Einheit in **8a** unter Wechsel der Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffs auf ein Stickstoffatom übertragen, was einer Tautomerisierung entspricht. Hierdurch wird eine Resonanzstabilisierung der positiven Ladung über die gesamte C₄-Einheit ermöglicht, was zu einer Absenkung der Energie des Moleküls gegenüber einem hypothetischen sp^3 -hybridisierten Dikation führt.

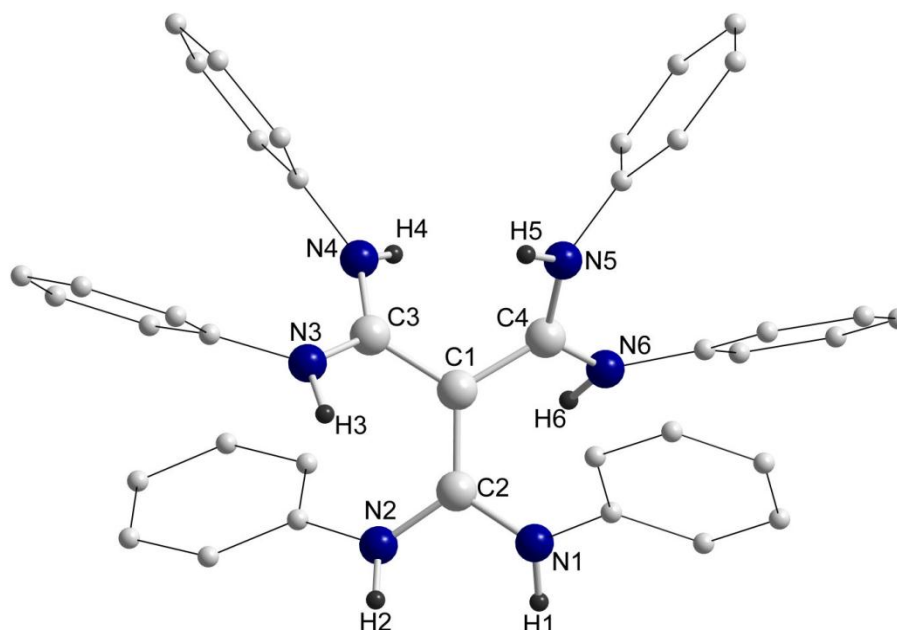


Abb. 2.2.13: Molekülstruktur von $[\text{C}(\text{C}(\text{HNPh})_2)_3]^{2+}[\text{CH}_3\text{COO}^-]_2$ **9a**. Zur besseren Übersicht wurden Acetat anionen und alle Wasserstoffatome außer NH entfernt. Ph-Gruppen sind verkleinert dargestellt.

Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **8b** sind die C-C-Bindungslängen innerhalb der trigonal-planaren C_4 -Einheit des Methantrisamidinium-Dikations **9a** einander deutlich angenähert (C1-C2 1.417(2) Å, C1-C3 1.4440(19) Å, C1-C4 1.4464(19) Å), jedoch ist der C1-C2-Bindungsabstand noch immer leicht verkürzt. Dies kann durch die Orientierung der N-C-N-Gruppierung relativ zur C_4 -Einheit erklärt werden. Der Diederwinkel zwischen der N1/C2/N2- und der C1/C2/C3/C4-Ebene entspricht mit $26.51(15)^\circ$ einer nahezu koplanaren Ausrichtung. Die Bedingungen zur Delokalisation von π -Elektronendichte sind dadurch gegenüber den beiden übrigen Amidinium-einheiten mit Diederwinkeln von $40.27(13)^\circ$ und $43.38(10)^\circ$ vorteilhafter, was sich in leicht verlängerten C2-N-Bindungen (gemittelt: C2-N 1.35 Å, C3-N 1.33 Å, C4-N 1.33 Å) sowie einer verkürzten C1-C2-Bindung äußert. In **9b** sind die Bindungslängen dagegen innerhalb der C_4 -Einheit identisch (C1-C2 1.4508(14) Å), ebenso verhält es sich bei den C-N-Bindungsabständen (gemittelt: 1.34 Å). Die C-C-Bindungsabstände in **9b** liegen somit zwischen den typischen Werten für C-C-Einfach- und Doppelbindungen, zusätzlich entspricht der $\text{C2}'\text{-C1-C2}$ -Bindungswinkel mit $119.893(12)^\circ$ nahezu einer idealen sp^2 -Geometrie. Diese Strukturmerkmale stimmen sehr gut mit der in Schema 2.2.9 gezeigten Resonanzstruktur einer nahezu perfekten Delokalisierung der zweifach positiven Ladung über die gesamte C_4 -Einheit überein.

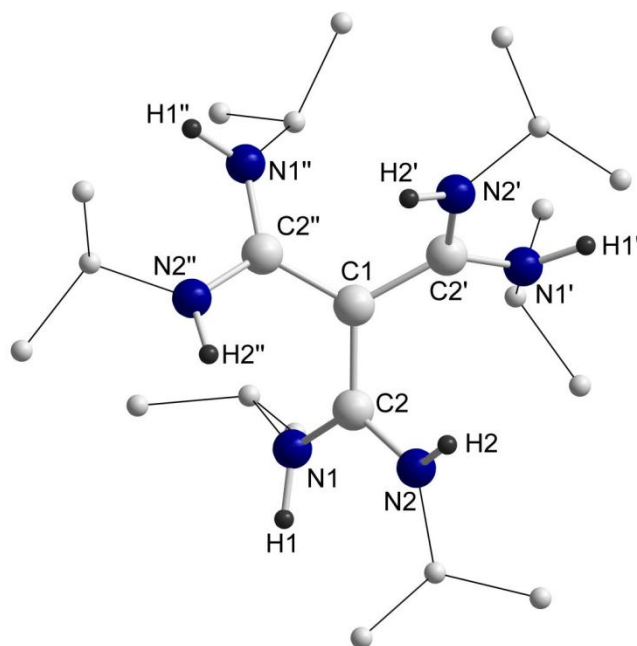
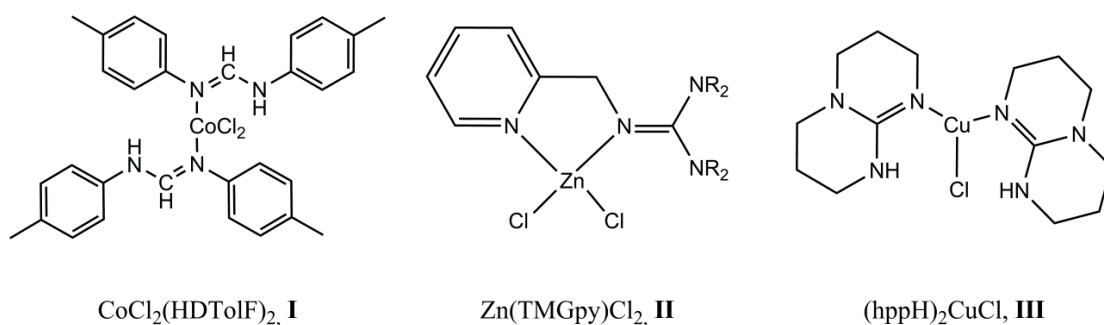


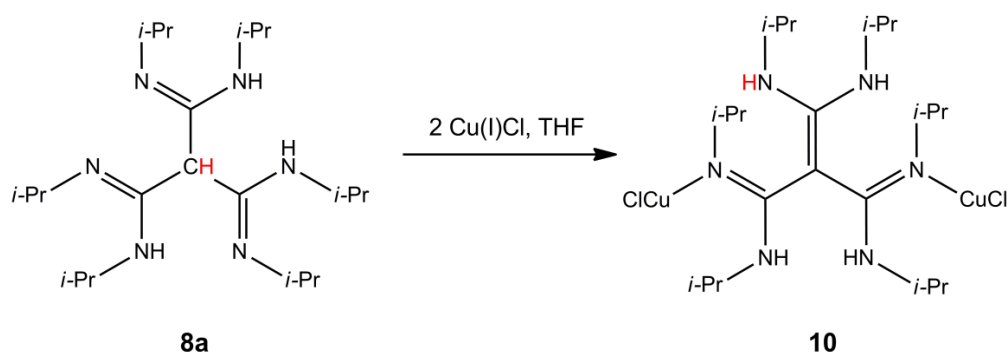
Abb. 2.2.14: Molekülstruktur von $[C(C(HNi-Pr)_2)_3]^{2+}[NiCl_4]^{2-}$ **9b** (Symmetrioperationen: ' = $y+1/2$, $1/2-z$, $1-x$; '' = $1-z$, $x-1/2$, $1/2-y$). Zur besseren Übersicht wurde das $NiCl_4^{2-}$ -Anion und alle Wasserstoffatome außer NH entfernt und *i*-Pr-Gruppen verkleinert dargestellt.

Neben der Funktion als Protonenakzeptor können Iminogruppen in Amidinen oder Guanidinen auch in *Lewis*-Säure-Base-Reaktionen als Elektronenpaardonatoren agieren. Das Amidin bzw. Guanidin bindet hierbei als Neutralligand *Lewis*-saure Metallzentren unter Bildung klassischer Koordinationskomplexe. Interessante Vertreter dieser Substanzklasse sind die von *Cotton et al.* beschriebenen Formamidinokomplexe divalenter Metallchloride $[MCl_2(HDPhF)_2]_2$ ($M = Mn, Pt$; $DPhF = N,N'$ -Diphenylformamidin) und $MCl_2(HDTolF)_2$ ($M = Fe, Co, Ni$; $HTolF = N,N'$ -Di(*p*-Tolyl)formamidin) (Schema 2.2.10, **I**), die zur Synthese von Amidinat-stabilisierten Komplexen mit M-M-Mehrfachbindungen wie z. B. $Fe_2(DPhF)_3$ oder $Ni_2(DTolF)_4$ erfolgreich eingesetzt wurden.^[107,108]



Schema 2.2.10: Beispiele einiger *Lewis*-Säure-Base-Addukt-komplexe von Amidinen und Guanidinen mit Metallhalogeniden.^[108,109,110]

Zink-Addukt Komplexe einiger neutraler Guanidin-Pyridin-Hybridliganden wie z. B. $[\text{Zn}(\text{TMGpy})\text{Cl}_2]$ **II** oder $[\text{Zn}(\text{TMGqu})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (TMGpy = 1,1,3,3-Tetramethyl-2-[(Pyridin-2-yl)methyl]-Guanidin; TMGqu = 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(Chinolin-8-yl)-Guanidin) von *Herres-Pawles et al.* erwiesen sich als hochreaktive, luftstabile Katalysatoren in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid.^[109] Der neutrale Bis(guanidin)Kupfer(I)halogenid-Komplex $[(\text{hppH})_2\text{CuCl}]$ (hppH = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2- α]pyrimidin) **III** zeigte hohe Aktivität als Katalysator in der ATRP (*atomic transfer radical polymerisation*) von Methylmethacrylat.^[110] Die Umsetzung von **8a** mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)chlorid in THF führte zur Bildung von $[\text{C}(\text{C}(\text{N}(i\text{-Pr})\text{CuCl})\text{NH}i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{NH}i\text{-Pr})_2)]$ **10** nach der in Schema 2.2.11 gezeigten Reaktionsgleichung.



Schema 2.2.11: Darstellung von $[\text{C}(\text{C}(\text{N}(i\text{-Pr})\text{CuCl})\text{NH}i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{NH}i\text{-Pr})_2)]$ **10**. Das bei der formalen Tautomerisierung des Liganden wandernde Wasserstoffatom ist rot markiert.

Einkristalle von **10** für die Röntgenstrukturanalyse wurden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer Lösung in THF erhalten. **10** kristallisiert dabei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2.2.15). Zusätzlich enthält die Struktur ein Molekül fehlgeordnetes THF im Kristallgitter. Ähnlich wie beim Trisamidiniumdikation **9b** führt die Reaktion zum Lewis-Säure-Base-Addukt **10** formal zu einer Tautomerisierung des Ligandsystems. Das Proton der zentralen CH-Einheit von **8a** wurde auf den Iminostickstoff einer Amidineinheit übertragen, während die Iminostickstoffatome der übrigen Amidineinheiten jeweils ein Cu(I)Cl koordinieren. Es resultiert ein sp^2 -hybridisiertes zentrales Kohlenstoffatom C1, mit Bindungen zu zwei Kohlenstoffatomen von Amidingruppen und einer Ethylendiamineinheit. Die Abweichung der C-C-Bindungsabstände von den typischen Werten für C-C-Einfach- und Doppelbindungen deutet auf Delokalisation von π -Elektronendichte innerhalb der planaren C_4 -Einheit hin.

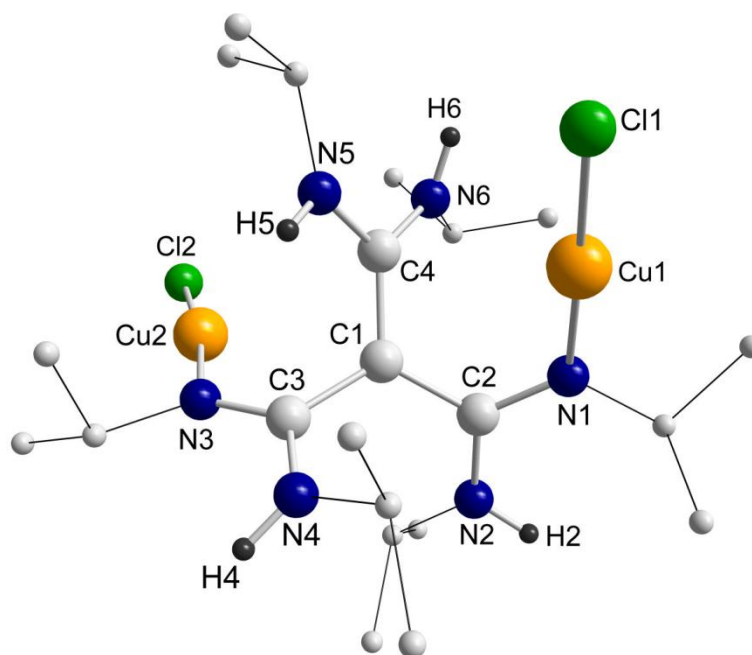
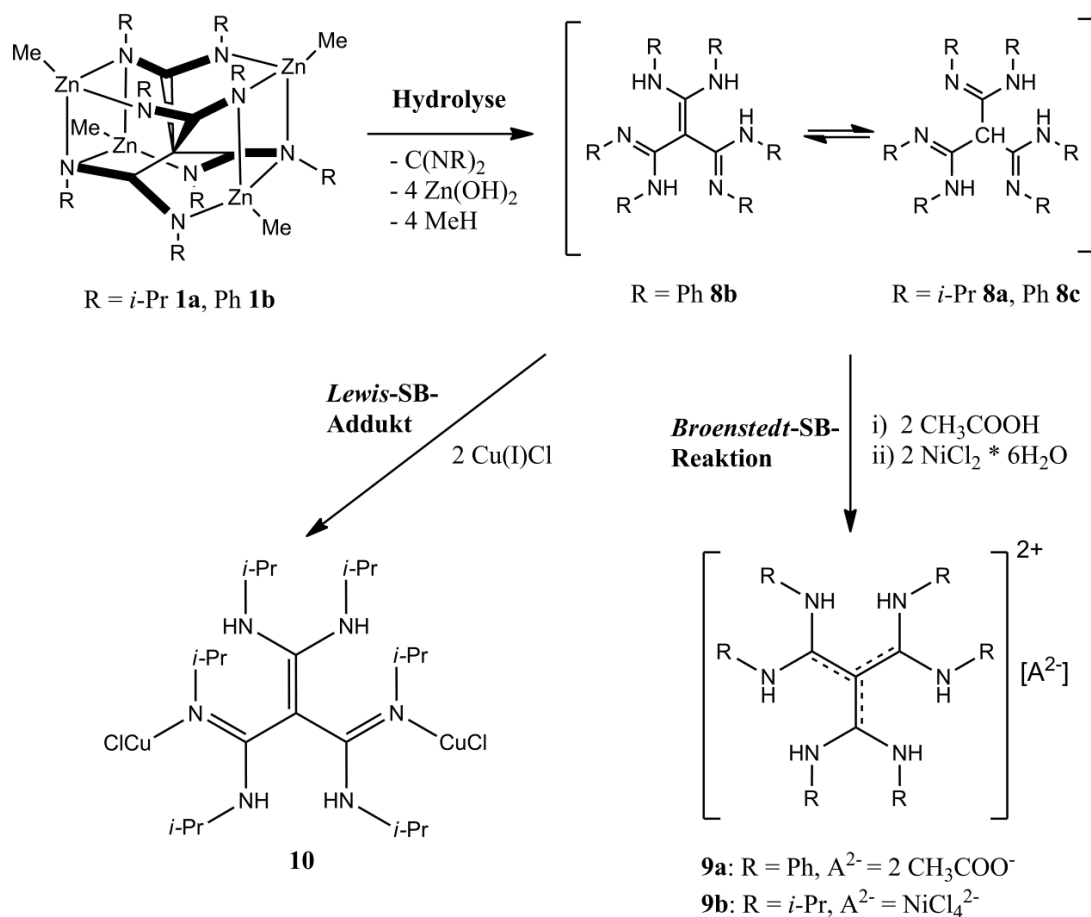


Abb. 2.2.15: Molekülstruktur von $[C(C(HNi-Pr)_2)(C(N(CuCl)i-Pr)(NH_i-Pr))_2]$ **10**. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome außer NH entfernt und *i*-Pr-Gruppen verkleinert dargestellt.

Die C1-C4-Bindungslänge ist dabei im Vergleich zu den übrigen C-C-Bindungen deutlich verkürzt und weist somit den größten Doppelbindungscharakter auf (C1-C4 1.424(4) Å, C1-C3 1.473(3) Å, C1-C2 1.472(3) Å). Die C-N-Bindungsabstände der Iminogruppen innerhalb der Amidineinheiten sind etwas verlängert (C3-N3 1.314(3) Å, C2-N1 1.317(3) Å), was durch die Koordination zu Cu(I)Cl und der damit verbundenen Abnahme der Elektronendichte am Stickstoff erklärt werden kann. Die Kupfer(I)chlorideinheiten sind dabei im η^1 -Koordinationmodus mit leicht von der Linearität abweichenden N-Cu-Cl-Bindungswinkeln (N1-Cu1-Cl1 175.95(7)°, N3-Cu2-Cl2 171.92(7)°) und einem sehr kurzen N-Cu-Abstand an die Iminostickstoffatome gebunden (N1-Cu1 1.882(2) Å, N3-Cu2 1.894(2) Å), wobei keine Wechselwirkungen zu weiteren Donoratomen auftreten, wie die Analyse der Packung im Kristall ergab. Eine Suche in der Cambridge Crystallographic Database ergab, dass es sich bei **10** um die erste Koordinationsverbindung von Cu(I)Cl handelt, in der das Kupferatom die Koordinationszahl 2 aufweist. Außerdem zeigt nur die Verbindung $Cu(C_{16}H_{24}N_4)(Cl)(NO_3) \cdot 2 H_2O$, die ein fünfach-koordiniertes Cu(II)-Ion enthält, einen kürzeren N-Cu-Abstand von 1.877 Å.^[111]

2.2.7 Zusammenfassung

Methantris- und tetraamidine sind über organische Syntheserouten nicht zugänglich. Ausgehend von verschiedenen vierfach funktionalisierten Methanderivaten ($\text{C}(\text{COOMe})_4$, $\text{C}(\text{CN})_4$) wurden typische Reaktionswege zur Darstellung von Amidinen untersucht. Als großes Problem erwies sich dabei die ausgeprägte Tendenz dieser Verbindungen zur Abspaltung einer funktionellen Gruppe unter Bildung resonanz-stabilisierter Anionen mit sp^2 -Geometrie ($\text{C}(\text{COOMe})_3^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$). Zusätzlich stellte sich die Anwesenheit mehrerer funktioneller Gruppen an einem Kohlenstoffatom und das damit verbundene vermehrte Auftreten von Nebenreaktionen als problematisch heraus.



Schema 2.2.12: Überblick zur Darstellung und Reaktivität der Methantrisamidine.

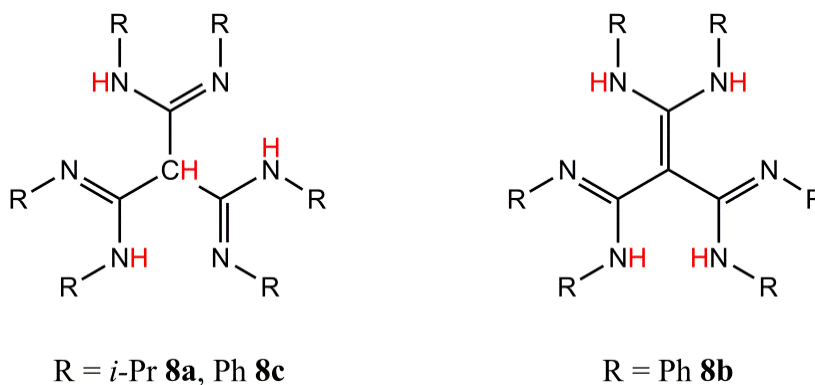
Durch Hydrolyse der tetranuklearen Zink-Tetraamidinate **1a** und **1b** konnten die Methanetrisamidine **8a** und **8c** bzw. das Endiamidindiamin **8b** durch eine in der Amidinchemie bisher beispiellose Carbodiimid-Eliminierungsreaktion erhalten werden (Schema 2.2.12). Die spektroskopische Analyse der Gleichgewichtslage zwischen den unterschiedlichen N-H- und C-H-tautomeren Formen zeigte dabei eine starke

Abhängigkeit von den organischen Substituenten und der Polarität des eingesetzten Lösemittels. Durch quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass das N-H-Tautomer für die Ph- und H-substituierten Trisamidine jeweils energetisch gegenüber dem C-H-Tautomer begünstigt ist. Die relativ geringe Energiedifferenz zwischen den beiden tautomeren Formen des Ph-substituierten Trisamidins (10.6 kJ/mol (DFT+D3)) und deren unterschiedliche Dipolmomente (0.97 Debye **8b**, 2.42 Debye **8c**) geben eine Erklärung für die bevorzugte aber nicht ausschließliche Bildung von **8b** in unpolaren bzw. **8c** in polaren Solventien. Im Gegensatz dazu ist im Falle des *i*-Pr-substituierten Trisamidins das C-H-Tautomer energetisch leicht gegenüber dem N-H-Tautomer bevorzugt (3.3 kJ/mol (MP2)). Durch röntgenkristallographische Charakterisierung von **8b** und **8c** konnte erstmalig die N,C-Tautomerie eines azyklischen Amidins strukturell nachgewiesen werden. Reaktivitätsstudien zu diesen neuen Ligandsystemen in *Brønstedt*-Säure-Base-Reaktionen verliefen unter zweifacher Protonierung der Iminoeinheiten und Bildung der Trisamidiniumdikationen **9a** und **9b**. Die formale Tautomerisierung von **8a** im Zuge der Protonierung zu **9b** ermöglicht eine Resonanzstabilisierung der positiven Ladung über die gesamte trigonal-planare C₄-Einheit des Liganden. Durch die Reaktion von **8a** mit Cu(I)Cl wurde das *Lewis*-Säure-Base-Addukt **10** erhalten. Die beiden Iminoeinheiten in **10** binden jeweils ein Cu(I)Cl im η^1 -Koordinationsmodus. **10** ist somit das erste Beispiel eines Cu(I)Cl-Adduktkomplexes, in dem die Cu-Atome die Koordinationszahl 2 aufweisen.

2.3 Mehrkernige Komplexe der Methantrisamidinate

2.3.1 Einleitung

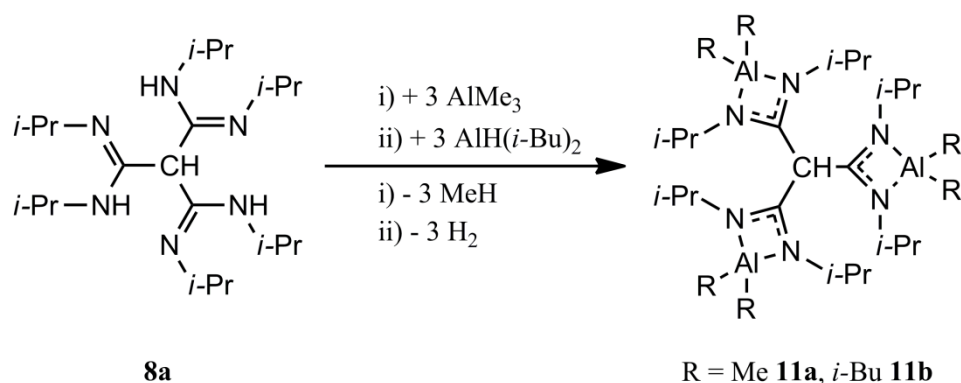
Bei den unter Kapitel 2.2 vorgestellten Methantrisamidinen bzw. deren Tautomeren **8a-c** handelt es sich um sehr vielseitige Ausgangsstoffe für eine Reihe von Folgereaktionen. So wurde deren Reaktivität als Protonenakzeptor in *Brønstedt*-Säure-Base-Reaktionen oder auch als Elektronenpaardonator bei der Bildung von Adduktkomplexen mit *Lewis*-Säuren bereits unter Abschnitt 2.2.6 diskutiert. Zusätzlich dazu stellen sie aber auch äußerst interessante Ligandsysteme für die Synthese von mehrkernigen Metallamidinatkomplexen dar, da sie je nach Tautomer drei (CH-Form **8a**, **8c**) oder vier (NH-Form **8b**) acide NH-Gruppierungen enthalten, die durch metallorganische Reagenzien MMe_n oder HMR_n in Methan- oder Wasserstoffeliminierungsreaktionen adressiert werden können. Zusätzlich besteht bei **8a** oder **8c** formal sogar die Option zur Metallierung der zentralen CH-Einheit (Schema 2.3.1). Im Folgenden soll die Synthese und Reaktivität von multimetallischen Komplexen ausgehend von den Methantrisamidinen **8a-c** diskutiert werden.



Schema 2.3.1: Potenziell acide Wasserstoffatome (rot) der Methantrisamidine **8a-c** als Angriffspunkte zur Metallierung in Alkan- oder Wasserstoffeliminierungsreaktionen.

2.3.2 Homometallische Komplexe der Methantrisamidine **8a-c**

Das *i*-Pr-substituierte Methantrisamidin **8a** liegt in unpolaren Lösemitteln im gesamten Temperaturbereich ausschließlich in der CH-tautomeren Form vor. Durch dessen Reaktion mit jeweils drei Äquivalenten AlMe₃ oder *i*-Bu₂AlH in Toluol bei 50 °C wurden die dreifach metallierten Methantrisamidinate {HC[C(N*i*-Pr)₂AlR₂]₃} (R = Me **11a**, *i*-Bu **11b**) unter Eliminierung von Methan bzw. Wasserstoff in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 2.3.2).



Schema 2.3.2: Darstellung von {HC[C(N*i*-Pr)₂AlR₂]₃} (R = Me **11a**, *i*-Bu **11b**).

11a-b wurden dabei als farblose Feststoffe isoliert und durch spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert. Die ¹H-NMR-Spektren von **11a-b** in C₆D₆ zeigen jeweils ein Singulett der zentralen sp³-hybridisierten CH-Einheit des Liganden, das im Vergleich zur Ausgangsverbindung **8a** zu höherem Feld verschoben ist (C₆D₆: 4.63 ppm **11a**, 4.33 ppm **11b**, vgl. 5.49 ppm **8a**). Gleichmaßen sind die Signale der zwei chemisch nicht-äquivalenten *i*-Pr-Substituenten in **11a-b** verschoben und zeigen das Kopplungsmuster eines A₃B₃X-Systems, wobei die diastereotopen Methylgruppen der *i*-Pr-Einheiten jeweils in zwei Dubletts aufspalten. Das Verschwinden der bei **8a** beobachteten NH-Resonanzen sowie der ³J_{HH}-Kopplung zu benachbarten *i*-Pr-CH-Einheiten in den Spektren von **11a-b** ist ein deutliches Indiz für die dreifache Deprotonierung des Methantrisamidins. Zusätzlich wird dies durch das Fehlen der N-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum bestätigt. Weitere charakteristische Signale sind die der Aluminium-gebundenen Alkylgruppen (Me bzw. *i*-Bu), die eindeutig in den Spektren von **11a** und **11b** zugeordnet werden konnten. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **11a** und **11b** wurden aus verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, *n*-Hexan) durch Lagerung bei –30 °C erhalten. Allerdings war deren Qualität zu gering, um eine detaillierte Diskussion der Strukturparameter zu ermöglichen. Dennoch wurde die Konnektivität dieser Verbindungen eindeutig bestätigt.

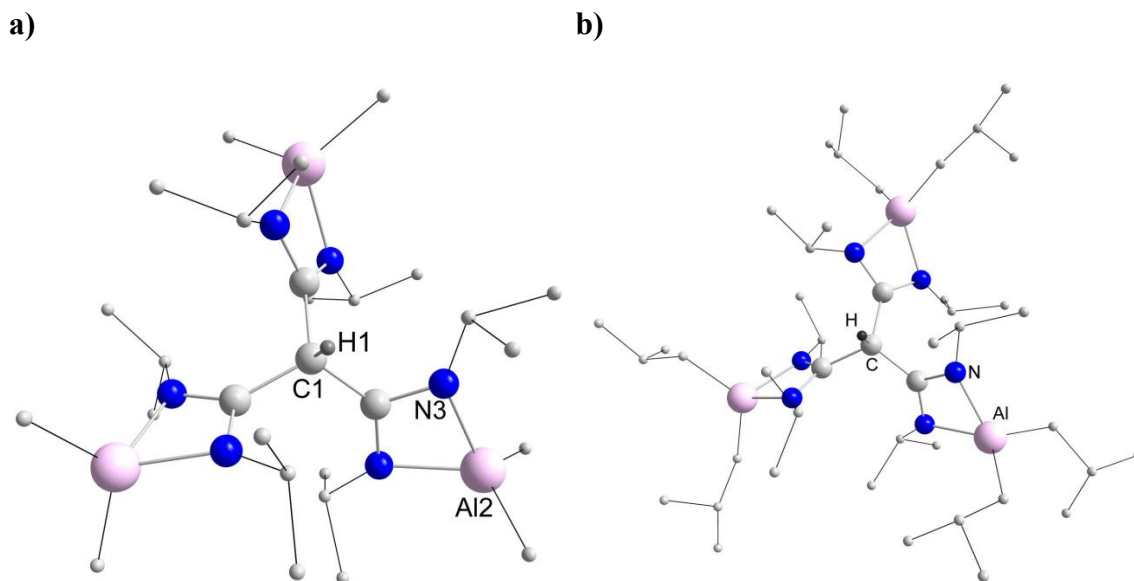


Abb. 2.3.1: **a)** Molekülstruktur von $\{HC(C(Ni-Pr)_2AlMe_2)_3\}$ **11a**. **b)** Molekülstruktur von $\{HC(C(Ni-Pr)_2Al(i-Bu)_2)_3\}$ **11b**. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome bis auf das der zentralen Methineinheit entfernt und *i*-Pr-, Me- und *i*-Bu-Reste verkleinert dargestellt.

Sie steht im Einklang mit der spektroskopischen Analyse (Abb. 2.3.1). Ein zentrales sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom weist Bindungen zu drei Amidinat-Gruppen auf, die jeweils eine AlR_2 -Einheit im typischen η^2 -chelatisierenden Modus koordinieren. Hervorzuheben ist hierbei, dass die Metallierung des Methantrisamidins **8a** unter Erhalt der zentralen CH-Einheit des Ligandsystems verläuft. Im Gegensatz dazu führten sowohl die Protonierung (**9b**) als auch die Koordination von $Cu(I)Cl$ beim *Lewis*-Säure-Base-Addukt **10** formal zur C,N-Tautomerisierung des Liganden (siehe Kapitel 2.2).

Übergangsmetallkomplexe sind für katalytische Anwendungen von besonderem Interesse, da die Metallzentren in diesen Verbindungen zusätzliche zu den ns- und np-Orbitalen über teilweise unbesetzte $(n-1)d$ -Orbitale als reguläre Valenzorbitale verfügen, die dem Übergangsmetall sowohl Elektronendonator- als auch Elektronenakzeptoreigenschaften verleihen. Hierdurch werden vielfältige Wechselwirkungen zu Substratmolekülen ermöglicht, was deren besondere Eignung für katalytische Applikation erklärt. Besonders Komplexe der Elemente Ti und Zr sind in diesem Zusammenhang für ihre Aktivität bekannt und werden in der stereoselektiven Polymerisation von Olefinen zu isotaktischen oder syndiotaktischen Polymeren verwendet.^[112] In Analogie zur Synthese von **11a** und **11b** wurde das Methantrisamidin **8a** mit drei Äquivalenten Tetrakis(dimethylamido)-Titan in Toluol bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von -80 bis 60 °C umgesetzt. Es resultierten bräunlich gefärbte Dispersionen. Die 1H -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsroh-

produkte zeigte dabei im Bereich zwischen 3 bis 3.5 ppm mindestens zehn verschiedene Singulett-Resonanzen von Dimethylamidogruppen, was ein deutliches Indiz für ein komplexes Produktgemisch verschiedener Titan-Amidinatspezies darstellt. Daneben konnten noch signifikante Mengen von unreaktiertem $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ nachgewiesen werden. Aus der durch Filtration erhaltenen braunen Lösung in Toluol entstanden nach mehreren Wochen Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelbliche Kristalle von $\{\text{CH}(\text{CNi-Pr})\text{Ni-Pr}\}_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\}$ **12**. **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2.3.2).

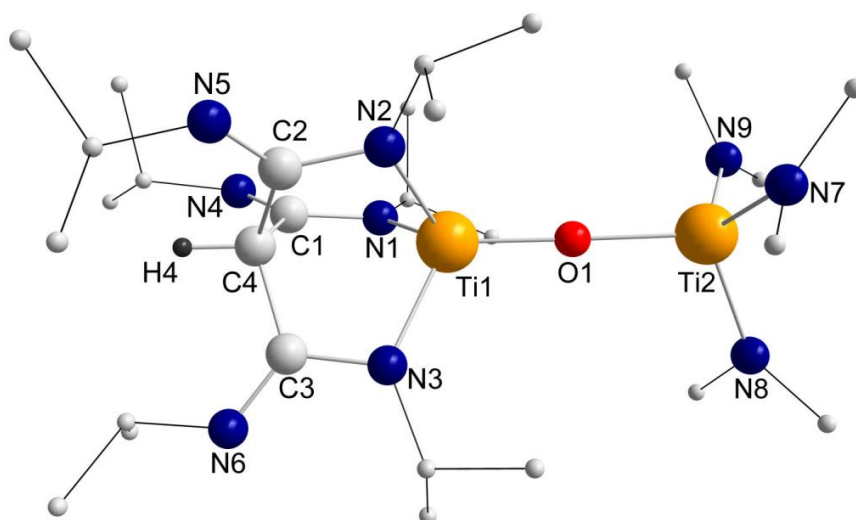
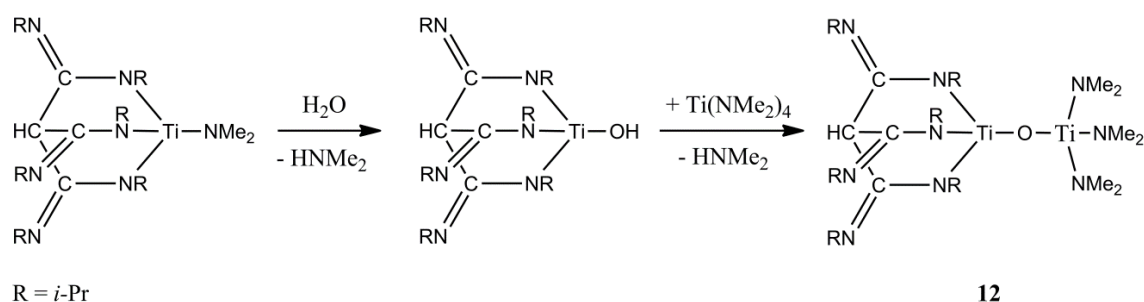


Abb. 2.3.2: Molekülstruktur von $\{\text{CH}(\text{CNi-Pr})\text{Ni-Pr}\}_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\}$ **12**. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome bis auf H4 entfernt, sowie *i*-Pr- und Me-Reste verkleinert dargestellt.

Der Methantrisamidinatligand in **12** liegt analog zu **11a-b** in der CH-tautomeren Form vor. Das zentrale Kohlenstoffatom C4 ist an drei benachbarte Amidinateinheiten und ein Wasserstoffatom H4 gebunden, das in der Fourier Synthese eindeutig gefunden wurde. Die C-C-Bindungslängen innerhalb dieser C_4 -Einheit liegen im typischen Bereich für C-C-Einfachbindungen (C4-C1 1.5582(19) Å, C4-C2 1.5586(19) Å, C4-C3 1.5596(19) Å). Das Methantrisamidinat in **12** agiert als dreifach anionischer, tripodaler Ligand und koordiniert über die Stickstoffatome N1, N2 und N3 jeweils im η^1 -Modus an das Titanatom Ti1 mit einer gemittelten Ti1-N-Bindungslänge von 1.93 Å. Die C-N-Bindungsabstände zu den Ti-koordinierenden Stickstoffatomen innerhalb der Amidinateinheiten zeigen eindeutig Einfachbindungscharakter (C1-N1 1.3856(18) Å, C2-N2 1.3850(17) Å, C3-N3 1.3879(17) Å), während die übrigen im Vergleich dazu deutlich verkürzt sind und im typischen Bereich für C-N-Doppelbindungen liegen (C1-N4 1.2760(19) Å, C2-N5 1.2791(18) Å, C3-N6 1.2774(18) Å).

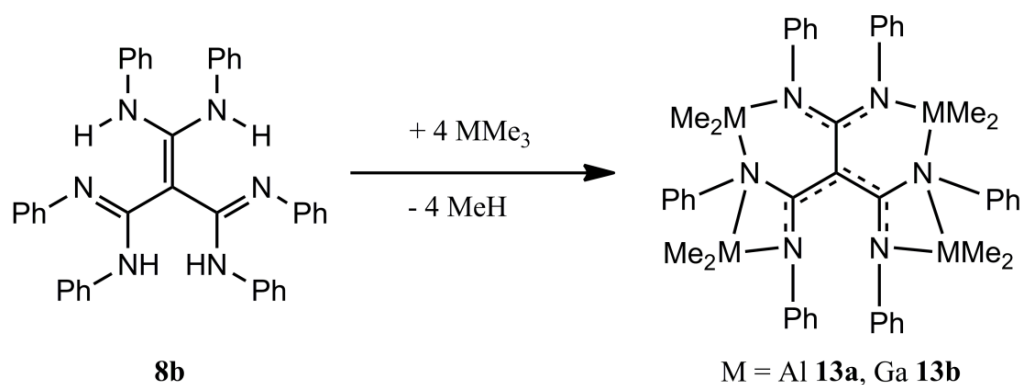
Die Koordinationssphäre des Ti1-Atoms wird durch ein verbrückendes Sauerstoffatom O1 zum Ti2 einer Tris(dimethylamido)-Titan-Einheit vervollständigt (Ti1-O1 1.7508(10) Å, Ti2-O1 1.8859(10) Å, Ti2-N gemittelt: 1.88 Å). Hieraus ergibt sich eine mögliche Erklärung für die Bildung von **12**. Aufgrund der langen Lagerung kam es vermutlich zu einer partiellen Hydrolyse der verschiedenen Spezies im Reaktionsgemisch unter Bildung von Hydroxoverbindungen. Anschließende Kondensation unter Abspaltung von Dimethylamin führt dann zur Bildung von **12** (Schema 2.3.3).



Schema 2.3.3: Mögliche Reaktionswege zur Bildung von $\{\text{CH}(\text{CNi-Pr})\text{Ni-Pr}\}_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\}$ **12**.

Ähnliche Reaktionsfolgen werden in der Literatur zur gezielten Darstellung heterobimetallischer, oxo-verbrückter Komplexe wie z. B. $\text{LAlMe}(\mu\text{-O})\text{TiMe}_2\text{Cp}$, $\text{LAlMe}(\mu\text{-O})\text{TiMe}_2\text{Cp}^*$ oder $\text{L}'\text{Zn}(\mu\text{-O})\text{AlMeL}$ (L = Dipp₂-β-Diketiminat; L' = Mes₂-β-Diketiminat) beschrieben, wobei jeweils Aluminiumhydroxoverbindungen mit Hydrid- oder Alkylkomplexen verschiedener Metalle reagieren.^[113,47] Einige dieser Systeme erwiesen sich dabei als sehr aktiv in der Polymerisationskatalyse von Olefinen. Aus diesem Grund wäre eine gezielte Synthese von $\{\text{CH}(\text{CNi-Pr})\text{Ni-Pr}\}_3\text{TiNMe}_2\}$ äußerst reizvoll, da dieses Zugang zu ähnlichen oxo-verbrückten heterobimetallischen Systemen ermöglichen würde. Aufgrund der Multifunktionalität der eingesetzten Edukte **8a** und $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ erwies sich dieses Vorhaben jedoch als problematisch, da unabhängig von den Reaktionsbedingungen immer komplexe Produktgemische erhalten wurden.

Das Ph-substituierte Methantrisamidin **8b/c** weist im Gegensatz zu **8a** in unpolaren Solventien ein Gleichgewicht zwischen den Tautomeren **8b** (NH-Form) und **8c** (CH-Form) auf. Allerdings dominiert auch bei hohen Temperaturen die Spezies **8b** mit vier aciden NH-Gruppierungen. Durch Reaktion von **8b/c** mit einem Überschuss MMe_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) in Toluol wurden die vierfach metallierten Komplexe $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{MMe}_2]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_2)_2]\}$ ($\text{M} = \text{Al}$ **13a**, Ga **13b**) erhalten (Schema 2.3.4).



Schema 2.3.4: Darstellung von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{MMe}_2]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_2)_2]\}$ ($\text{M} = \text{Al}$ **13a**, Ga **13b**).

Bereits bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion unter lebhafter Gasentwicklung. Wie die NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte, wird eine vollständige Deprotonierung des Liganden jedoch erst bei hohen Temperaturen und längeren Reaktionszeiten erreicht. Während die Reaktion mit Trimethylaluminium bereits nach einem Tag im Überdruckreaktor bei 100 °C zur nahezu quantitativen Bildung von **13a** führt, sind für das reaktionsträgere Trimethylgallium längere Reaktionszeiten erforderlich (7 d, Ausbeute an **13b** ca. 60%). Die hohe Reaktionstemperatur lässt sich durch die abnehmende Acidität der NH-Gruppen des Liganden mit fortschreitender Metallierung erklären. Zusätzlich weisen die Methylgruppen in AlMe_3 einen stärker carbanionischen Charakter und damit eine im Vergleich zu GaMe_3 erhöhte Reaktivität auf. Gelbliche Kristalle von **13a** und **13b** für die Röntgenstrukturanalyse wurden jeweils aus einer Lösung in Toluol bei -30 °C erhalten. **13a-b** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, wobei die Atome C1 und C2 auf einer zweizähligen Drehachse liegen (Abb. 2.3.3). Abgesehen von Konformationsänderungen der Amidinateinheiten ist symmetriebedingt das zentrale Strukturmotiv einer planaren C_4 -Einheit in **13a-b** ähnlich wie in Ausgangsverbindung **8b** vorhanden.

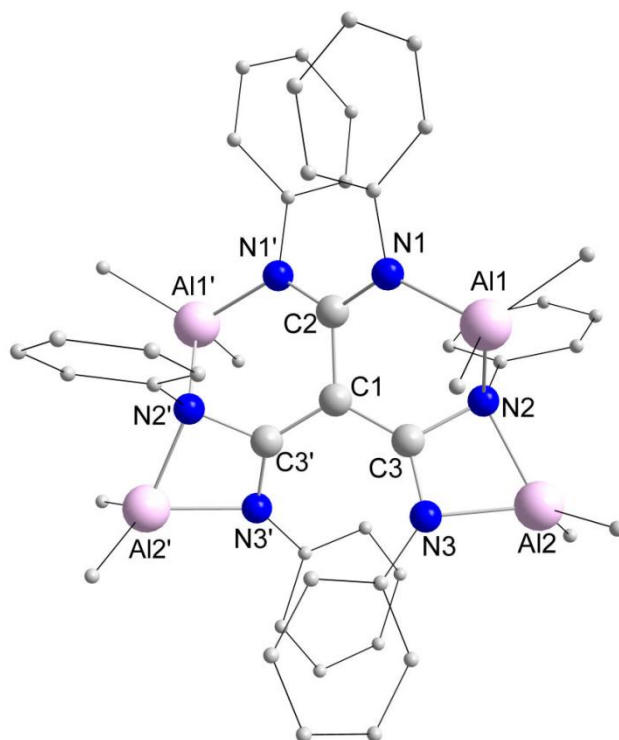


Abb. 2.3.3: Molekülstruktur von $\{[C(C(NPh)_2AlMe_2)_2][C(N(Ph)AlMe_2)_2]\}$ **13a** (Symmetrioperationen: $' = 1-x, y, 0.5-z$). Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome entfernt, Ph- und Methylgruppen sind verkleinert dargestellt.

Die Kohlenstoffatome der Amidinateinheiten sind an das zentrale trigonal-planare C1-Atom mit zwei kurzen (C1-C3 1.4191(15) Å **13a**; 1.4208(17) Å **13b**) und einem langen C-C-Abstand (C1-C2 1.506(2) Å **13a**, 1.506(2) Å **13b**) gebunden. Eine der Amidinatgruppen koordiniert im verbrückenden $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Modus zwei MMe_2 -Einheiten (Al1-N1 1.9199(11) Å **13a**; Ga1-N1 1.9972(12) Å **13b**), während die übrigen beiden Amidinatgruppen jeweils ein Metallzentrum unsymmetrisch N,N'-chelatisierend binden (Al2-N2 1.9967(11) Å, Al2-N3 1.9268(11) Å **13a**, Ga2-N2 2.0741(13) Å, Ga2-N3 1.9989(13) Å **13b**). Die Stickstoffatome N2 und N2' weisen zusätzlich eine Bindung zu M1 bzw. M1' auf (N2-Al1 1.9984(11) Å **13a**; N2-Ga1 2.0694(12) Å **13b**). Innerhalb der verbrückenden N1'-C2-N1-Einheit deuten die C-N-Bindungsabstände auf ein delokalisiertes π -System hin (C2-N1 1.3404(13) Å **13a**, 1.3415(15) Å **13b**). Im Gegensatz dazu weisen die beiden anderen Amidinateinheiten deutlich unterschiedliche C-N-Bindungslängen auf (C3-N2 1.4470(15) Å **13a**, 1.4385(18) Å **13b**; C3-N3 1.3257(16) Å **13a**, 1.3269(18) Å **13b**), was auf die unterschiedlichen Koordinationszahlen der Stickstoffatome N2 (KZ 4) und N3 (KZ 3) zurückzuführen ist. Es resultiert ein erweitertes delokalisiertes π -System innerhalb der N3'-C3'-C1-C3-N3-Einheiten in beiden Verbindungen.

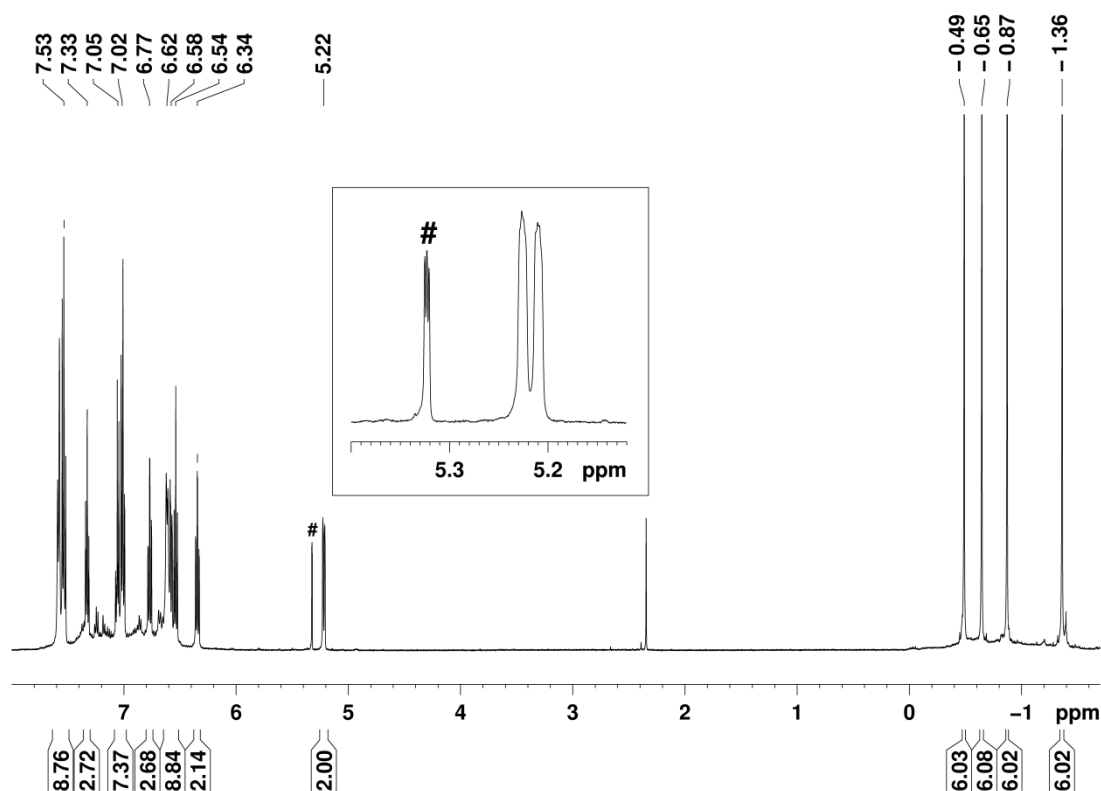


Abb. 2.3.4: ^1H -NMR-Spektrum von **13a** in CD_2Cl_2 . Mögliche Kennzeichen für intramolekulare $\text{CH}-\pi$ -Wechselwirkungen sind die vier unterschiedlichen AlMe-Signale (-1.36 bis -0.49 ppm) und ein stark hochfeldverschobenes aromatisches Proton bei 5.22 ppm. # markiert das Lösungsmittelsignal von CD_2Cl_2 .

Die ^1H -NMR-Spektren von **13a** und **13b** zeigen jeweils vier unterschiedliche Resonanzen für die metallgebundenen Methylgruppen (Abb. 2.3.4). Aufgrund der C_2 -Symmetrie dieser Verbindungen existieren allerdings nur zwei unterscheidbare Metallpositionen innerhalb der Molekülstrukturen. Demnach scheint die räumliche Anordnung der Methylgruppen am jeweiligen Metallzentrum zu zwei verschiedenen chemischen Umgebungen zu führen. Möglicherweise ist dies auf $\text{CH}-\pi$ -Wechselwirkungen zu Phenylsubstituenten zurückzuführen, die sich aufgrund der Konformation des Moleküls jeweils nur zu einer Methylgruppe in räumlicher Nähe befinden. Diese Annahme wird zusätzlich durch das Auftreten von stark hochfeldverschobenen Ar-H-Signalen im ^1H -NMR mit einem Integral von 2 H-Äquivalenten gestützt (CD_2Cl_2 : 5.22 ppm (**13a**), 5.28 ppm (**13b**)). Die Betrachtung der Festkörperstrukturen von **13a-b** liefert hierzu jedoch kein eindeutiges Ergebnis. In Übereinstimmung mit der spektroskopischen Analyse kommt einzig das *ortho*-Kohlenstoffatom C15 des Phenylsubstituenten an N2 bzw. N2' für eine $\text{CH}-\pi$ -Wechselwirkung in Frage (Abb. 2.3.5). Die Wasserstoffatome H23a und H24c an den Methylresten von Al1 und Al2 weisen zum Centroid der C10-C15-Bindung (M1)

ausreichend geringe Abstände für eine solche Wechselwirkung auf (C23-H23a...M1 2.87 Å **13a**, 2.84 Å **13b**; C24-H24c...M1 3.05 Å **13a**, 3.00 Å **13b**), jedoch weichen die C-H-M1-Bindungswinkel deutlich von der Linearität ab ($\angle(\text{C23-H23a-M1})$ 108.4° **13a**, 112.8° **13b**; $\angle(\text{C24-H24c-M1})$ 95.8° **13a**, 100.1° **13b**). Die Kriterien für eine CH- π -Wechselwirkung sind daher nicht optimal erfüllt.^[114] Möglicherweise kann die Abweichung der Bindungswinkel aber darauf zurückgeführt werden, dass eine Konkurrenzsituation zwischen zwei Protonendonoren (C23-H23a und C24-H24c) und nur einem Akzeptor (C10-C15) vorliegt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass die eingeschränkte Torsionsfreiheit innerhalb des relativ starren Moleküls keine passendere Geometrie erlaubt.

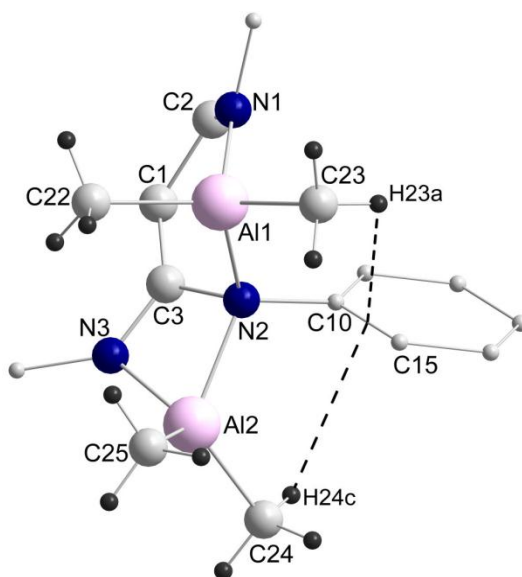


Abb. 2.3.5: CH- π -Wechselwirkungen (gestrichelte Linie) in **13a** zwischen den Methylprotonen H23a und H24c mit der C10-C15-Bindung eines Phenylrings. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur die asymmetrische Einheit gezeigt, von nicht an Wechselwirkungen beteiligten Phenylresten ist jeweils nur das *ipso*-C-Atom abgebildet und alle H-Atome außer Methylprotonen wurden entfernt.

In Analogie zur Darstellung von **13a-b** reagiert **8b** mit einem Überschuss ZnMe_2 bei 110 °C im Überdruckreaktor innerhalb von fünf Tagen zum korrespondierenden vierfach metallierten Amidinatkomplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe})_2]\}$ **13c**. Gelbliche Kristalle von **13c** für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus toluolischer Lösung bei -30 °C erhalten, wobei deren geringe Qualität jedoch keine detailliertere Diskussion der Strukturparameter zuließ. Die Konnektivität konnte dennoch aus dem Strukturmodell zweifelsfrei abgeleitet werden und steht in Analogie zu **13a-b**. Das zentrale Strukturmotiv ist wieder eine trigonal-planare C_4 -Einheit eines Kohlenstoffatoms mit drei Bindungen zu benachbarten Amidinateinheiten und deren

Koordination zu insgesamt vier ZnMe-Einheiten (Abb. 2.3.6). Im Gegensatz zu **13a-b** weisen alle Amidinatgruppen eine $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -verbrückende Koordination zu jeweils zwei Zn-Zentren auf. Zusätzlich legt das Modell den Verdacht nahe, dass π -Wechselwirkungen zwischen den Zinkatome Zn3 und Zn4 mit einem jeweils benachbarten Phenylring der Amidinateinheit bestehen. Die Triebkraft für diese $\eta^1\text{-N},\eta^3\text{-Aryl}$ -Koordination besteht in einer Verringerung der Ringspannung durch Ausbildung eines Zn3-N6-C3-N4-C_{ipso}-Fünfrings im Vergleich zur N,N'-chelatisierenden Koordination wie sie z. B. bei der analogen Cyclohexyl-substituierten Spezies $\text{C}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Cy})\text{ZnMe})_2]$ ^[30] auftritt (Zn-N-C-N'-Vierring).

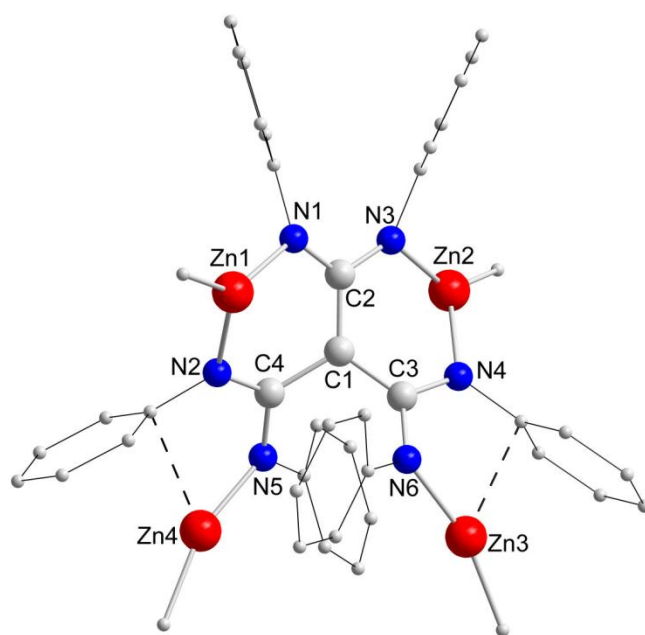
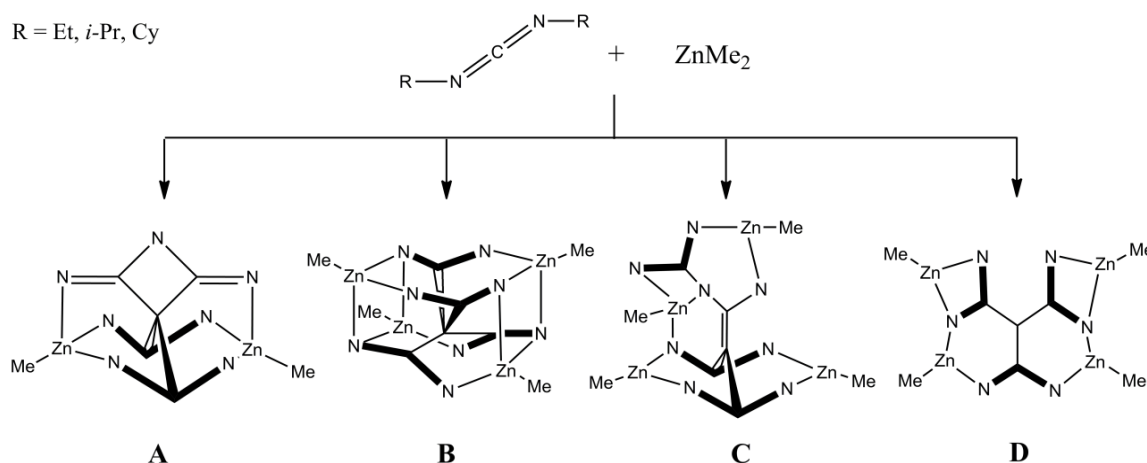


Abb. 2.3.6: Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe})_2]\}$ **13c**. Zur besseren Übersicht wurden alle H-Atome entfernt und Ph- und Me-Substituenten verkleinert dargestellt. Gestrichelte Linien kennzeichnen Aryl-Zn-Kontakte.

Dieser Koordinationsmodus ist für einige N-Aryl-substituierte Metallamidinate oder -guanidinate wie z. B. $[\text{K}\{(\eta^6\text{-Mes})\text{NC}(\text{H})\text{N}(\text{Mes})\}\{(\eta^6\text{-Mes})\text{NC}(\text{H})\text{-NH}(\text{Mes})\}]$,^[14] $[\text{M}\{(\eta^6\text{-Dipp})\text{NC}(t\text{-Bu})\text{N}(\text{Dipp})\}\{(\eta^6\text{-Dipp})\text{NC}(t\text{-Bu})\text{-NH}(\text{Dipp})\}]$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$)^[15] oder $[(\eta^6\text{-Dipp})\text{NC}(t\text{-Bu})\text{N}(\text{Dipp})\text{Sm}(\text{THF})(\mu\text{-I})_2]$ ^[17] in der Literatur bekannt. Bei den Metallzentren dieser Komplexe handelt es sich meist um relativ große, leicht polarisierbare Atome mit der Neigung zu hohen Koordinationszahlen, was sich in der Haptizität des Arylrests (η^6) wiedergespiegelt. Ausnahmen bilden die Komplexe $[\text{Li}\{(\eta^3\text{-Dipp})\text{NC}(\text{Ni-Pr}_2)\text{N}(\text{Dipp})\}]$ ^[16] oder $[\text{Zn}\{(\eta^3\text{-Dipp})\text{NC}(t\text{-Bu})\text{N}(\text{Dipp})\}]$ ^[18], die eher harte Metallzentren enthalten. Letztere stellt neben **13c** die bislang einzige Zinkverbindung mit diesem Koordinationsmodus dar.

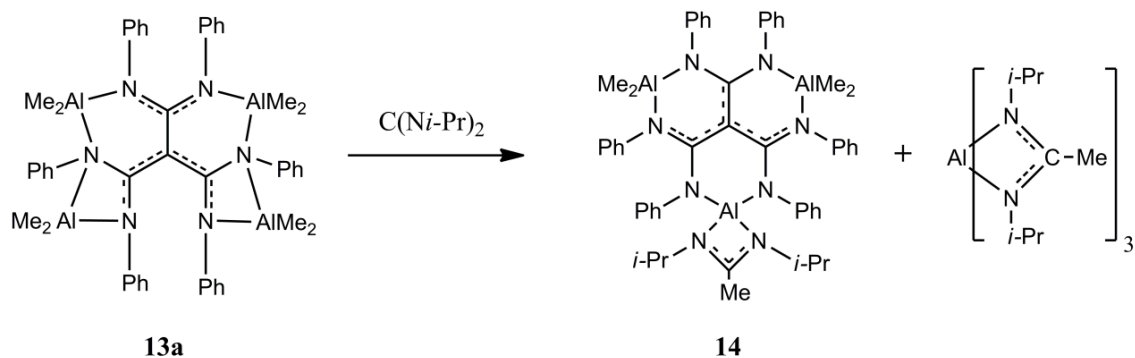
2.3.3 Reaktivität der tetranuklearen Amidinatkomplexe gegenüber Carbodiimiden

Alkylsubstituierte Carbodiimide $C(NR)_2$ ($R = Et, i\text{-}Pr, Cy$) reagieren mit $ZnMe_2$ bei erhöhten Temperaturen unter Methaneliminierung zu Produktgemischen verschiedener mehrkerniger Zn-Amidinate, wobei über Eduktverhältnis und Reaktionsdauer zu einem gewissen Grad Einfluss auf deren relative Zusammensetzung genommen werden kann.^[28,30] Schema 2.3.5 zeigt die durch fraktionierte Kristallisation aus diesen Gemischen isolierbaren und strukturell charakterisierten Amidinatspezies. Im Gegensatz dazu führt die analoge Reaktion von Phenylcarbodiimid zur ausschließlichen Bildung des symmetrischen tetranuklearen Zinktetraamidinats vom Typ **B**.^[29]



Schema 2.3.5: Die bei der Reaktion von $C(NR)_2$ mit $ZnMe_2$ auftretenden mehrkernigen Amidinatspezies. Alkylreste der Stickstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt und Amidinateinheiten sind hervorgehoben.

Für die Bildung dieser mehrkernigen Komplexe wurde ein sukzessiver Insertion/Deprotonierungsmechanismus postuliert (siehe Abschnitt 1.2). Leider konnten bislang keine Zwischenprodukte isoliert werden, die diesen Reaktionsweg bestätigen. Einzig für die Cyclohexyl-substituierte Spezies $C[C(NCy)_2ZnMe]_2[C(N(Cy)ZnMe)_2]$ **D** existieren Hinweise für eine Beteiligung als mögliches Zwischenprodukt bei der Bildung von $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(NCy)_2ZnMe\}$ **C**. Einen experimentellen Beleg dafür liefert die Reaktion von $C[C(NCy)_2ZnMe]_2[C(N(Cy)ZnMe)_2]$ **D** mit $C(NCy)_2$ bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer früheren Arbeit, bei der $\{C[C(NCy)_2ZnMe]_3(NCy)_2ZnMe\}$ **C** in hohen Ausbeuten erhalten wurde.^[33] Mechanistisch wurde hierbei die Insertion eines Carbodiimidmoleküls in eine Zn-N-Bindung von **D** angenommen, was das Auftreten der Guanidinateinheit in **C** erklärt.^[30] Strukturell weisen die Komplexe **13a-c** große Ähnlichkeit zur Cyclohexyl-substituierten Spezies **D** auf.



Schema 2.3.6: Reaktion von **13a** mit einem Überschuss C(Ni-Pr)_2 unter Bildung von Aluminiumtris-(N,N'-Di-*i*-Pr)-Acetamidinat und $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2]_3\text{AlMe}_2\}_2[\text{Al}(\text{Ni-Pr})_2\text{CMe}]\} \text{14}$ bei 110 °C.

Zur Untersuchung einer möglicherweise analogen Reaktivität gegenüber Carbodiimiden wurde deshalb **13a** mit einem Überschuss C(Ni-Pr)_2 ebenfalls bei 110 °C umgesetzt. Hierbei kam es zur Bildung des dreikernigen Aluminiumamidinatkomplexes $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2]_3\text{AlMe}_2\}_2[\text{Al}(\text{Ni-Pr})_2\text{CMe}]\} \text{14}$ (Schema 2.3.6). Durch fraktionierende Kristallisation konnten Kristalle von **14** und dem Nebenprodukt $\text{Al}[(\text{Ni-Pr})_2\text{CMe}]_3$ aus einer toluolischen Lösung bei -30 °C isoliert und strukturell charakterisiert werden. Bei letzterem handelt es sich um eine bereits aus der Literatur bekannte Verbindung, die durch dreimalige Insertion des Carbodiimids in die Al-Me-Bindungen von Trimethylaluminium bei 110 °C zugänglich ist.

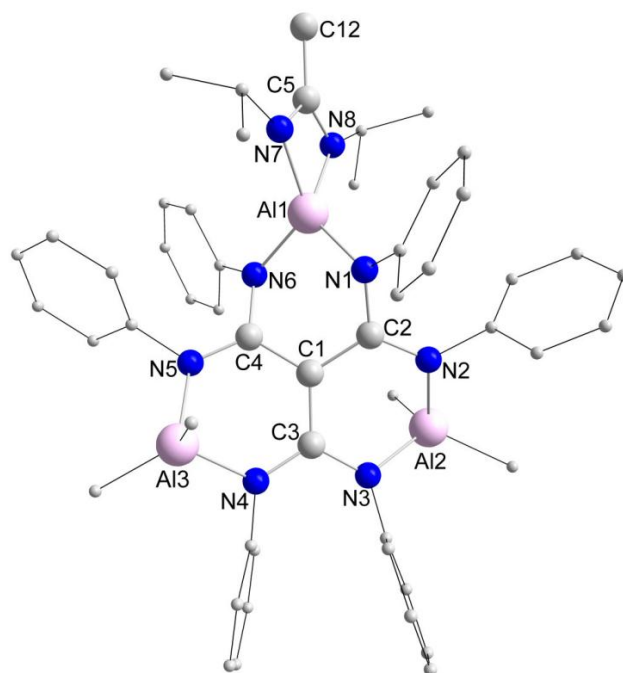
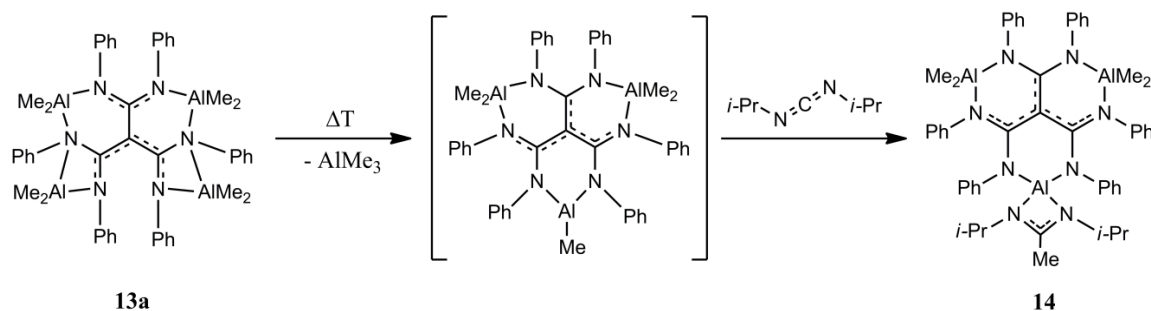


Abb. 2.3.7: Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2]_3\text{AlMe}_2\}_2[\text{Al}(\text{Ni-Pr})_2\text{CMe}]\} \text{14}$. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome entfernt und Me-, Ph- und *i*-Pr-Reste verkleinert dargestellt.

Auf die Diskussion der Strukturparameter dieser Verbindung wird deshalb an dieser Stelle verzichtet.^[13] **14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2.3.7). Zusätzlich enthält die Struktur ein Molekül fehlgeordnetes Toluol im Kristallgitter. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **13a** liegt auch in **14** die Grundstruktur des Liganden unverändert vor. Die C-C-Bindungen innerhalb der zentralen C_4 -Einheit sind einander sehr ähnlich und liegen im Bereich zwischen C-C-Einfach- und C-C-Doppelbindungen (C1-C2 1.458(2) Å, C1-C3 1.4537(19) Å, C1-C4 1.4625(19) Å). Die drei Aluminiumatome in **14** werden im verbrückenden $\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodus von zwei Stickstoffatomen benachbarter Amidinatgruppen des Trisamidinatliganden koordiniert und weisen jeweils eine Koordinationszahl von vier auf. Bei Al2 und Al3 wird die Koordinationssphäre durch zwei Methylgruppen und bei Al1 durch eine chelatisierende η^2 -Koordination zu einem N,N'-Diisopropylacetamidinatliganden vervollständigt. Die Al1-N-Bindungslängen des Trisamidinats (Al1-N1 1.8132(12) Å, Al1-N6 1.8214(13) Å) sind gegenüber denen von Al2 und Al3 deutlich verkürzt (Al2-N2 1.9239(14) Å, Al2-N3 1.8791(13) Å; Al3-N4 1.8868(13) Å, Al3-N5 1.9245(12) Å). Zudem weisen die C-N-Bindungslängen innerhalb der Amidinateinheiten deutliche Unterschiede auf. Während beide Bindungsabstände der an C3 gebundenen Stickstoffatome N3 und N4 partiellen Einfachbindungscharakter zeigen (C3-N3 1.3631(18) Å, C3-N4 1.3512(18) Å), weisen die beiden übrigen Amidinateinheiten jeweils eine kurze (C2-N2 1.3214(19) Å, C4-N5 1.3181(18) Å) und eine längere C-N-Bindung auf (C2-N1 1.4041(18) Å, C4-N6 1.4083(17) Å). Die beiden kürzeren C-N-Bindungen sind Teil eines π -Systems, das über die gesamte C3-C1(C4-N5)C2-N2-Einheit delokalisiert ist. Der gegenüber C3-C1-C2-N2 (26.83°) geringere Torsionswinkel C3-C1-C4-N5 (23.38°) erlaubt eine effektivere Delokalisation von π -Elektronendichte und ist daher für die geringe Differenz der C4-N5- und C2-N2-Bindungslängen verantwortlich. Die negativen Ladungen des vierfach anionischen Trisamidinatliganden sind vorwiegend auf den Stickstoffatomen N6, N1, N3 und N4 lokalisiert, was deren relativ kurze M-N-Bindungsabstände und den ausgeprägten Einfachbindungscharakter der zugehörigen C-N-Bindungen erklärt. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Al-N-Bindungen von Al1 aufgrund der vierfachen Koordination zu Stickstoffatomen einen deutlich höheren ionischen Anteil aufweisen als Al2 und Al3, was sich im Vergleich durch stark verkürzte Al-N-Bindungsabstände äußert.

Der genaue Bildungsmechanismus von **14** ausgehend von **13a** ist aus dessen Molekülstruktur nicht eindeutig rekonstruierbar. Durch Thermolyse von **13a** konnte jedoch gezeigt werden, dass im Festkörper ab einer Temperatur von 130 °C eine Zersetzungsreaktion einsetzt, die unter Abspaltung von AlMe_3 verläuft. Dies wurde durch NMR-spektroskopische Analyse der flüchtigen Reaktionsprodukte belegt. Der feste Rückstand der Thermolyse zeigte im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl unterschiedlicher Al-Me-Resonanzen, was ein Indiz für die Bildung eines komplexen Reaktionsgemisches aus mehreren Zersetzungsprodukten darstellt. Ein mögliches Produkt der Thermolyse von **13a** ist der dreikernige Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2]_3\text{AlMe}_2\}_2[\text{AlMe}]\}$ (Schema 2.3.7), in dem ein Aluminiumatom die Koordinationszahl drei aufweist. Diese Verbindung kann mit einem Äquivalent Carbodiimid unter Insertion in die Al-Me-Bindung zu Komplex **14** weiterreagieren.

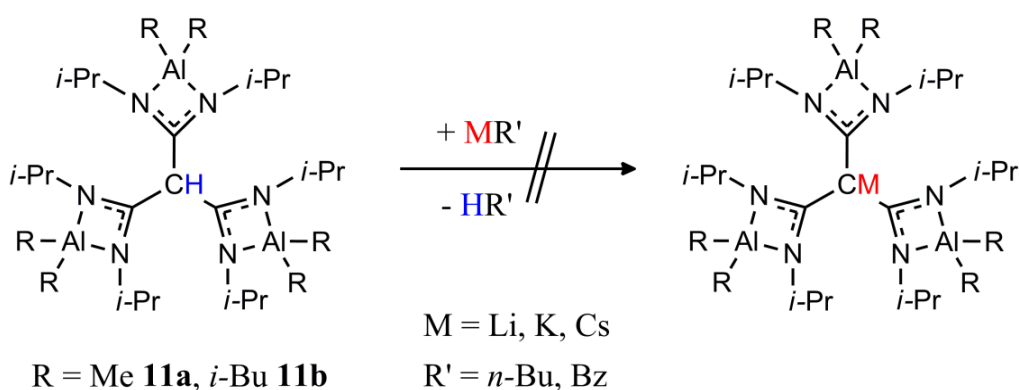


Schema 2.3.7: Postulierter Reaktionsweg zur Bildung von **14**. Durch thermolytische Abspaltung von AlMe_3 aus **13a** entsteht zunächst intermediär $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2]_3\text{AlMe}_2\}_2[\text{AlMe}]\}$, das in einem weiteren Reaktionsschritt mit dem Carbodiimid unter Insertion zu **14** reagiert.

Ein Vergleich der Konstitution von **14** und $\{\text{C}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{ZnMe}]_3(\text{NCy})_2\text{ZnMe}\}$ zeigt, dass trotz der analogen Struktur der Ausgangsverbindungen die Reaktionen gegenüber Carbodiimiden nach gänzlich unterschiedlichen Mechanismen verlaufen. Der Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{NCy})_2\text{ZnMe}]_3(\text{NCy})_2\text{ZnMe}\}$ enthält vier Zink-Zentren und weist zudem eine Guanidinat-Einheit auf, was für die Insertion des Carbodiimids in eine Zn-N-Bindung spricht. Demgegenüber sind in **14** nur drei Aluminium-Zentren enthalten und das Carbodiimid insertiert in diesem Fall in eine Al-C-Bindung.

2.3.4 Darstellung heterobimetallischer tetranuklearer Amidinat-komplexe

Die Methantrisamidinate **11a** (AlMe_2) und **11b** ($\text{Al}(i\text{-Bu})_2$) enthalten als zentrales Strukturmerkmal einen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff, der drei Bindungen zu Amidinatresten und eine weitere Bindung zu einem Wasserstoffatom aufweist. Als mögliches Konzept zur Darstellung heterobimetallischer Systeme wurde versucht, diese potentiell acide CH-Einheit durch Einsatz starker Basen zu metallieren. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionen von **11a** mit den Alkalimetallorganen $n\text{-BuLi}$, TMEDA, Benzylkalium und -cäsium in THF untersucht (Schema 2.3.8).

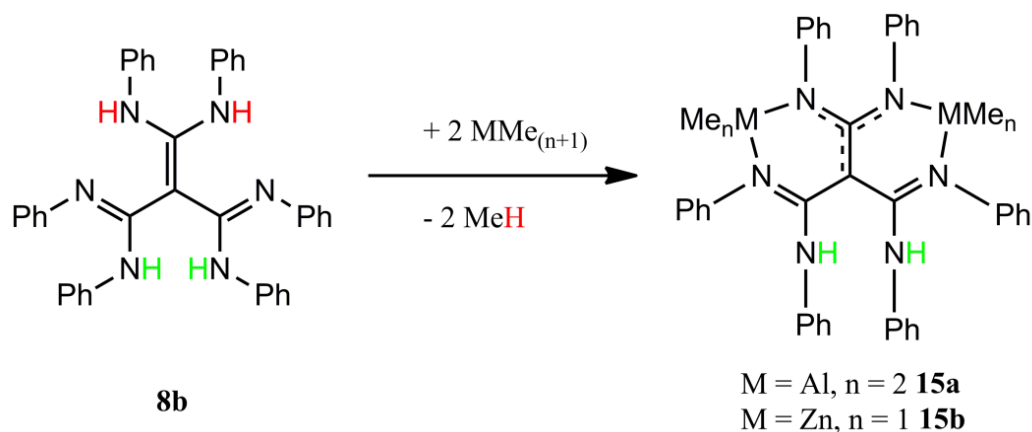


Schema 2.3.8: Versuchte Metallierung der CH-Gruppe in **11a** durch Umsetzung mit den Alkalimetallorganen $n\text{-BuLi}$, Benzylkalium und -cäsium. Die Acidität der CH-Einheit erlaubte unter den Reaktionsbedingungen jedoch keine Deprotonierung.

Allerdings gelang in keinem Fall die Deprotonierung der CH-Einheit. Bei Verwendung von $n\text{-BuLi}$ wurde zwar eine Reaktion unter Bildung eines unlöslichen Feststoffes beobachtet, allerdings kommt es zu keiner Gasentwicklung, was gegen eine Alkaneliminierungsreaktion spricht. Bei dem Präzipitat handelt es sich möglicherweise um einen Lithium-Aluminat-Komplex der Form $\{\text{Li}^+[\text{CH}(\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{AlMe}_2)_2(\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{AlMe}_2(n\text{-Bu}))]\}^-$. Aufgrund der Unlöslichkeit dieser Verbindung konnte allerdings keine nähere strukturelle Charakterisierung erfolgen. Benzylkalium und -cäsium wurden bei -80 bis 0°C in THF zur Metallierung von **11a** eingesetzt, allerdings wurde hierbei ebenfalls keine Deprotonierung von **11a** erreicht. Die Acidität der CH-Einheit von **11a** ist offenbar in diesem Temperaturbereich nicht ausreichend für eine solche Reaktion. Weitere Temperaturerhöhung ist bei diesen Reagenzien nicht zielführend, da Benzylkalium und -cäsium oberhalb von 0°C in THF zur Zersetzung neigen. Deshalb wurden zusätzlich die Reaktionen von **11a-b** mit einem Überschuss der etwas schwächeren Base Dimethylzink bei 100°C untersucht. Bei der Reaktion von **11b** fand

quantitativer Ligandenaustausch der *i*-Bu-Reste am Aluminium gegen Methylreste statt, sodass im Spektrum ausschließlich die Signale der methylierten Verbindung **11a** auftraten. Eine Metallierung der Methineinheit wurde jedoch in keinem Fall beobachtet.

Das Konzept einer schrittweisen Metallierung zur Darstellung heterobimetallischer Komplexe wurde auch für das Ethylen-1,1-diamin-2,2-diamidin **8b** angewendet. Die Betrachtung der Struktur von **8b** zeigt, dass sich die vier enthaltenen NH-Einheiten aufgrund der C_2 -Symmetrie des Moleküls in jeweils zwei gleiche Amidino- und zwei Aminoprotonen aufteilen. Diese verschiedenen NH-Gruppen sollten sich deutlich in ihrer Acidität unterscheiden und daher getrennt voneinander in Alkaneliminierungsreaktionen adressierbar sein. Wegen der sp^2 -Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms in **8b** ist eine Delokalisation negativer Ladung innerhalb des Ligandengerüsts möglich, wodurch die Acidität der verbleibenden NH-Gruppen mit fortschreitender Metallierung abnimmt. Die Erforderlichkeit hoher Temperaturen und langer Reaktionszeiten zur vollständigen Deprotonierung von **8b** bei der Synthese der homometallischen Komplexe **13a-c** ist darauf zurückzuführen. Somit weist **8b** sehr vorteilhafte Eigenschaften zur Anwendung dieses Konzepts auf. Die zweifache Metallierung von **8b** wurde mit jeweils zwei Äquivalenten $AlMe_3$ oder $ZnMe_2$ unter kinetischer Kontrolle bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol erreicht (Schema 2.3.9).



Schema 2.3.9: Kinetisch kontrollierte Synthese der zweifach metallierten Komplexe $\{C[C(NPh)NHPh]_2[C(N(Ph)MMe_n)_2]\}$ ($MMe_n = AlMe_2$ **15a**, $ZnMe$ **15b**) durch sukzessive Deprotonierung von **8b** mit $AlMe_3$ und $ZnMe_2$ bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol. Stärker acide H-Atome sind rot, schwächer acide Protonen sind grün gekennzeichnet.

15a und **15b** wurden als gelbliche Feststoffe isoliert und anschließend NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Das ^1H -NMR von **15a** in C_6D_6 zeigt zwei unterschiedliche Singulett-Resonanzen metallgebundener Methyleinheiten bei -0.98

und -0.14 ppm mit einem Integral von jeweils 6 H-Äquivalenten, wohingegen **15b** nur eine ZnMe-Resonanz bei -0.20 ppm mit einem Integral von 6 H aufweist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **15a** erscheinen die Al-Me-Einheiten als deutlich verbreiterte Signale bei -9.7 und -7.5 ppm, was auf das ausgeprägte elektrische Quadrupolmoment des Aluminiums sowie eine mögliche ^{13}C - ^{27}Al -Kopplung zurückgeführt werden kann. Ein gemeinsames Merkmal der Spektren von **15a-b** ist das Auftreten einer Singulett-Resonanz um 5.4 ppm (**15a**: δ 5.42 ppm; **15b**: δ 5.34 ppm) mit einem Integral von 2 H-Äquivalenten. Zur Identifikation dieses Signals wurde durch zweifache Metallierung des vollständig deuterierten Liganden **8bD₄** unter analogen Reaktionsbedingungen der Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NDPh}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **15aD₂** synthetisiert. Die ^1H -NMR-Spektren von **15a** und **15aD₂** in C_6D_6 sind dabei in guter Übereinstimmung, einzig die Singulett-Resonanz bei 5.42 ppm tritt im Spektrum der deuterierten Verbindung nicht auf (Abb. 2.3.8). Gleichzeitig wurde im IR-Spektrum von **15aD₂** die asymmetrische N-D-Streckschwingung beobachtet, die im Vergleich zur N-H-Streckschwingung in **15a** bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen liegt (**15a** 3374 cm^{-1} , **15aD₂** 2502 cm^{-1}) (vgl. *meso*-Tetraphenylporphyrin: $\nu(\text{N-H})$ 3335 cm^{-1} , $\nu(\text{N-D})$ 2493 cm^{-1}).^[115]

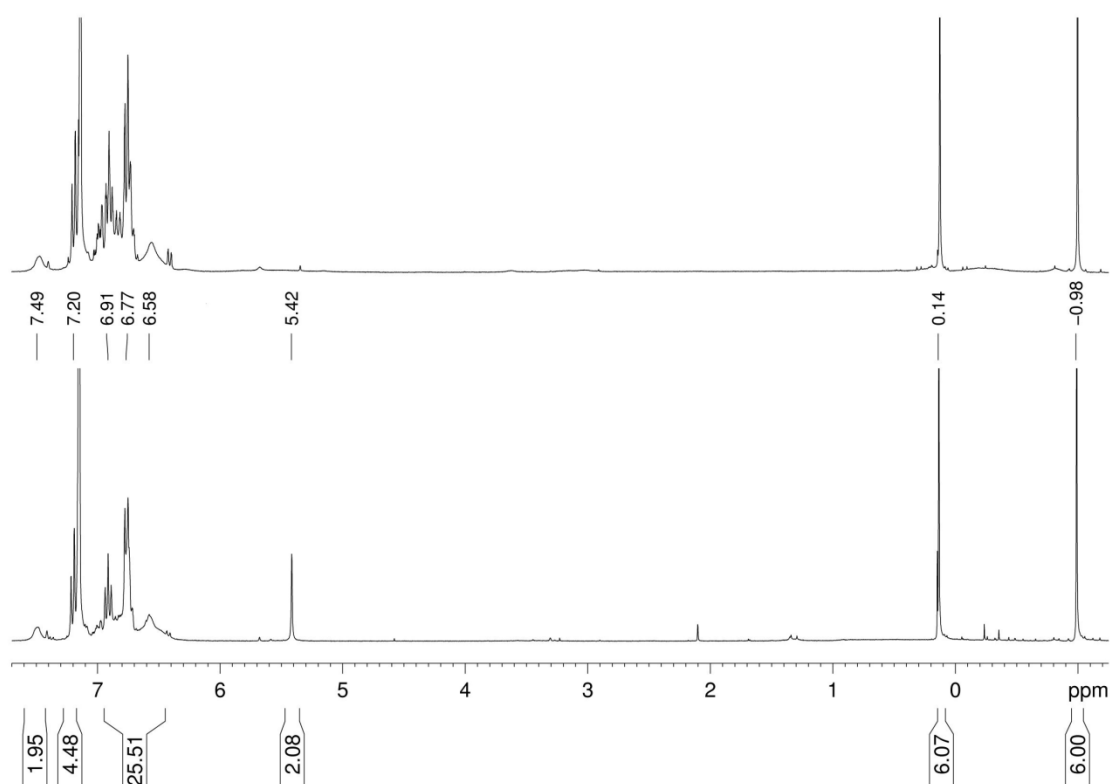


Abb. 2.3.8: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NHPh}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **15a** (unten) und $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NDPh}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **15aD₂** (oben) in C_6D_6 zur Identifikation der NH-Resonanz bei 5.42 ppm.

Diese Schwingungsfrequenzerniedrigung ist direkt auf den Isotopenaustausch zurückzuführen und liefert einen Hinweis darauf, dass es sich bei dem fraglichen NMR-Signal um eine NH-Resonanz handelt. Zusätzlich wurde ein C,H-COSY-Spektrum von **15a** in C₆D₆ aufgenommen, das keinerlei C,H-Kopplungen für dieses Signal zeigte (Abb. 2.3.9). Die Singulett-Resonanz um 5.4 ppm bei **15a** und **15b** kann daher zweifelsfrei den Amidino-NH-Einheiten zugeordnet werden. Somit sind die aus der spektroskopischen Analyse abgeleiteten Strukturmerkmale in sehr guter Übereinstimmung mit den für **15a-b** erwarteten C₂-symmetrischen zweifach metallierten Amidinatkomplexen.

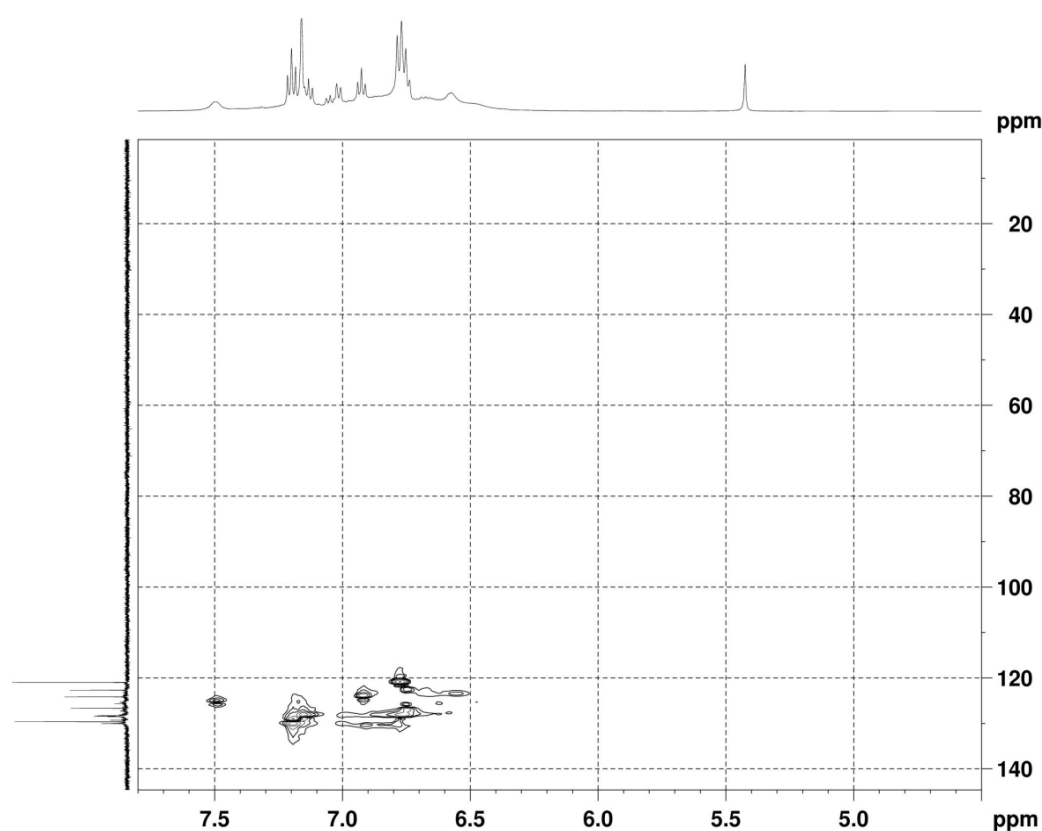
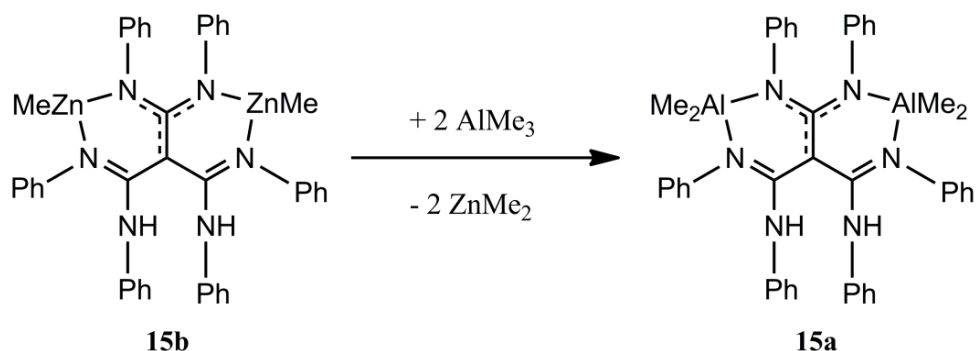


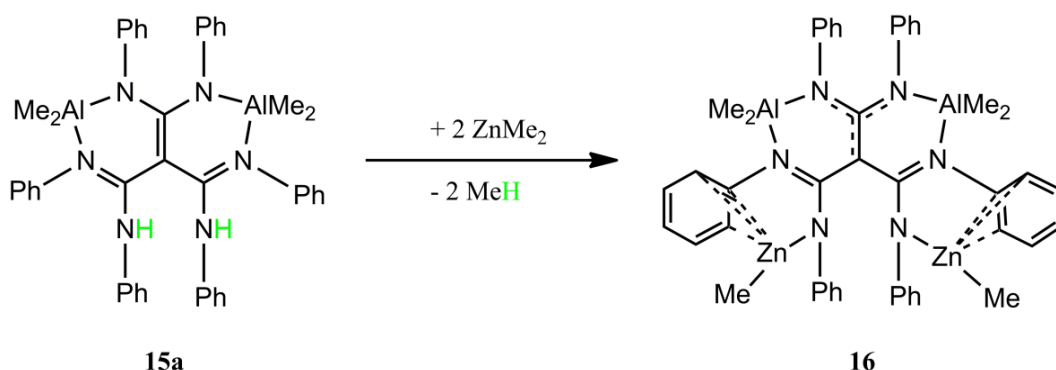
Abb. 2.3.9: C,H-COSY-Spektrum von **15a** in C₆D₆ zur Identifikation der NH-Resonanz bei 5.42 ppm.

Der zweite Metallierungsschritt wurde ausgehend von **15a** und **15b** unter Verwendung von Metallorganylen anderer Elemente untersucht. Die Reaktion von **15b** mit zwei Äquivalenten AlMe₃ in Toluol verlief dabei unter Transmetallierung und führte bereits bei -80 °C zur quantitativen Umwandlung zu **15a** unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylzink (Schema 2.3.10). Für das Ablaufen einer Transmetallierung sind die Gibbs-freien Bildungsenthalpien (ΔG_f^0) der Edukte und Produkt dieser Reaktion entscheidend.



Schema 2.3.10: Bildung von **15a** durch Transmetallierung von **15b** mit Trimethylaluminium bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol.

Die Durchführbarkeit einer solchen Reaktion hängt maßgeblich vom Unterschied $\Delta(\Delta G_f^0)$ zwischen Edukt und Produkt ab.^[37] Aufgrund der höheren mittleren Bindungsenergien von Al-N- ($297 \pm 96\text{ kJ/mol}$)^[116] und Al-C-Bindungen (274 kJ/mol)^[37] gegenüber den Zn-N- (203 kJ/mol)^[117] und Zn-C-Bindungen (177 kJ/mol)^[37] ist davon auszugehen, dass $\Delta H_f^0(\text{15a})$ exothermer ist als $\Delta H_f^0(\text{15b})$. Gleichzeitig liegt Trimethylaluminium im Gegensatz zu Dimethylzink^[118] in Lösung als Dimer vor. Daraus folgt eine Zunahme der Entropie im Zuge der Transmetallierung von **15b** zu **15a** unter Bildung von monomerem Dimethylzink, was eine zusätzliche Triebkraft für diese Reaktion darstellt. Die offensichtliche Tendenz zur Transmetallierung schränkt die Zahl geeigneter Metallverbindungen für die sukzessive Metallierung zur Darstellung heterobimetallischer Systeme ein. Auf der anderen Seite ergibt sich hieraus möglicherweise eine Chance Metalle in dieses System einzuführen, deren Alkylverbindungen temperaturinstabil oder nicht ausreichend basisch für eine Alkaneliminierung sind.



Schema 2.3.11: Darstellung von $\{[\text{C}(\text{N}(\eta^3\text{-Ph}))\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **16**, durch dreitägige Umsetzung von **15a** mit Dimethylzink in Toluol.

Durch mehrtägige Umsetzung von **15a** mit Dimethylzink bei 110 °C im Überdruckreaktor konnte der heterobimetallische Komplex $\{[C(C(N(\eta^3\text{-Ph}))N(\text{Ph})ZnMe)_2][C(N(\text{Ph})AlMe_2)_2]\}$ **16** dargestellt werden (Schema 2.3.11). Gelbliche Kristalle von **16** wurden aus einer toluolischen Lösung durch Lagerung bei –30 °C erhalten und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie diverse spektroskopische Methoden vollständig charakterisiert. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **15a** ist das NH-Signal bei 5.42 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **16** in C_6D_6 verschwunden. Zudem treten drei Singulett-Resonanzen metallgebundener Methylgruppen mit einem Integral von jeweils 6 H-Äquivalenten auf. Wegen der C_2 -Symmetrie von **16** sind diese den zwei diastereotopen Al-Me-Einheiten (0.13 und –1.1 ppm) und einer Zn-Me-Einheit (–1.2 ppm) zuzuordnen. Analog zu **15a** erscheinen die Al-Me-Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** im Gegensatz zur Zn-Me-Resonanz (–14.8 ppm) als deutlich verbreiterte Signale bei –6.4 und –9.8 ppm. Aufgrund dieser Eigenschaft konnte die eindeutige Zuordnung der korrespondierenden ^1H -NMR-Signale durch ein H,C-COSY -Spektrum von **16** erfolgen. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2$ mit 1.5 unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei eines auf einer zweizähligen Drehachse liegt. Zusätzlich ist im Kristallgitter von **16** ein Molekül stark fehlgeordnetes Toluol enthalten.

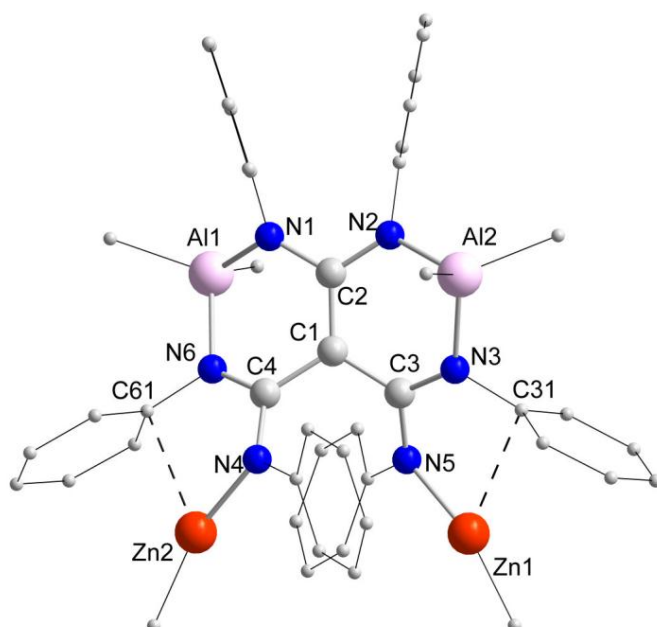


Abb. 2.3.10: Molekülstruktur von $\{[C(C(N(\eta^3\text{-Ph}))N(\text{Ph})ZnMe)_2][C(N(\text{Ph})AlMe_2)_2]\}$ **16**. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome entfernt und Me- und Ph-Reste verkleinert dargestellt.

Um zu einer eindeutigen Strukturlösung zu gelangen, wurden deshalb bei der Verfeinerung die Solvatmoleküle mittels SQUEEZE^[119] herausgerechnet. Das Strukturmotiv von **16** ist dem der bereits ausführlich diskutierten homometallischen Komplexen **13a-c** sehr ähnlich (Abb. 2.3.10). Die Kohlenstoffatome der Amidinateinheiten sind als Teil einer C₄-Einheit an das zentrale trigonal-planare C1-Atom (C2-C1-C4 122.85(15)°, C2-C1-C4 121.02°, C3-C1-C4 116.12(15)°) gebunden. Die C-C-Bindungsabstände liegen dabei im Bereich zwischen den typischen Werten für C-C-Einfach- und Doppelbindungen (C1-C2 1.434(2) Å, C1-C3 1.456(2) Å, C1-C4 1.464(2) Å). Eine der Amidinatgruppen koordiniert im verbrückenden μ - η^1 - η^1 -Modus zwei AlMe₂-Einheiten (Al1-N1 1.8822(17) Å, Al2-N2 1.8901(17) Å), während die übrigen beiden Amidinatgruppen jeweils eine ZnMe-Einheit via η^1 -N, η^3 -Aryl-Koordination binden (Zn1-N5 1.9067(16) Å, Zn1...C31 2.551(2) Å, Zn2-N4 1.9159(16) Å, Zn2...C61 2.514(2) Å). Die Stickstoffatome N6 und N3 weisen zusätzlich eine Bindung zu Al1 bzw. Al2 auf (Al1-N6 1.9187(17) Å, Al2-N3 1.9146(17) Å). Innerhalb der verbrückenden N1-C2-N2-Einheit liegen die C-N-Bindungsabstände relativ nahe beieinander und weisen partiellen Einfachbindungscharakter auf (C2-N1 1.366(2) Å, C2-N2 1.352(2) Å). Im Gegensatz dazu zeigen die beiden anderen Amidinateinheiten deutlichere Unterschiede der C-N-Bindungslängen (C3-N3 1.338(2) Å, C3-N5 1.364(2) Å, C4-N6 1.333(2) Å, C4-N4 1.359(2) Å), die wahrscheinlich auf die Koordination zu unterschiedlichen Metallen zurückzuführen sind. Offenbar erstreckt sich ein erweitertes delokalisiertes π -System über das gesamte Amidinatgerüst. Die C-N-Bindungslängen der am Zink gebundenen Stickstoffatome N4 und N5 weisen dagegen eher Einfachbindungscharakter auf, was darauf schließen lässt, dass auf diesen Stickstoffatomen eine erhöhte negative Ladungsdichte lokalisiert ist. Somit resultiert ein deutlich stärker ionischer Charakter der zugehörigen Zn-N-Bindungen. Im Vergleich mit dem in der CSD-Recherche gefundenen typischen Mittelwert für Zn-N-Bindungsabstände (2.094 Å) sind diese in **16** daher deutlich verkürzt. In der Literatur sind nur wenige Beispiele heterobimetallischer Amidinat- oder Guanidinatverbindungen bekannt. Neben **16** existieren bislang nur der hexanukleare Clusterkomplex $[\{\text{Li}(\text{DME})_3\}^+]_2[\{(\text{EuI})_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu_3\text{-L})_2(\text{Li})_4\}(\mu_6\text{-O})\}^{2-}]$ (L = (Me₃SiN(Ph)CN)₂(CH₂)₃)^[120] von Zhang *et al.* und die von Coles *et al.* beschriebenen dreikernigen Phosphaguanidinat-Komplexe $\{\text{PtMe}_2(\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Ni-Pr})\text{AlMe}_2)_2\}$ und $\{\text{CuBr}(\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}(\text{Ni-Pr})\text{AlMe}_2)_2\}$.^[121] Die sukzessive Metallierung stellt somit ein neues vielversprechendes Synthesekonzept zur gezielten Darstellung derartiger Systeme dar.

2.3.5 Zusammenfassung

Die Methantrisamidine bzw. deren Tautomere **8a-c** sind äußerst vielseitige Liganden zur Synthese multimetallischer Amidinatkomplexe. So konnte durch Deprotonierung der aciden NH-Funktionen von **8a-c** in Alkaneliminierungsreaktionen eine Vielzahl homometallischer Komplexe dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Ausgehend vom *i*-Pr-substituierten **8a**, das in unpolaren Lösemitteln ausschließlich in der CH-Form vorliegt, wurden durch Reaktion mit Trimethylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid oder $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ die dreifach deprotonierten Amidinatkomplexe $\{\text{HC}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{AlR}_2]_3\}$ ($\text{R} = \text{Me}$ **11a**, *i*-Bu **11b**) sowie der oxo-verbrückte bimetallische Komplex $\{\text{CH}(\text{CNi-Pr})\text{Ni-Pr})_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\}$ **12** erhalten. Im Gegensatz zu den Reaktionen mit *Brønstedt*-Säuren oder der *Lewis*-Säure $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ (vgl. Kapitel 2.2) führten diese Metallierungsreaktionen nicht zu einer Tautomerisierung des Liganden und verliefen stets unter Erhalt der zentralen sp^3 -hybridisierten CH-Einheit. Bei **11a-b** bindet das Trisamidinat als dreifach anionischer $\text{N}_3\text{N}'$ -chelatisierender Ligand die drei Aluminiumatome jeweils im η^2 -Koordinationsmodus. In **12** hingegen koordiniert das Trisamidinat ein einzelnes Titanatom als dreifach anionischer tripodaler Ligand über drei η^1 -Kontakte. Ausgehend von dem vorwiegend in der NH-tautomeren Form vorliegenden **8b** wurden die vierfach metallierten Komplexe $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{MMe}_n]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_n)_2]\}$ ($\text{MMe}_n = \text{AlMe}_2$ **13a**, GaMe_2 **13b**, ZnMe **13c**) durch Methaneliminierungsreaktionen mit den jeweiligen Metallalkylen erhalten und vollständig strukturell charakterisiert. Diese zeigten alle C_2 -Symmetrie und ausgeprägte π -Delokalisation innerhalb der trigonal-planaren C_4 -Einheit. Zusätzlich wurde die Reaktivität von **13a** gegenüber $\text{N}_3\text{N}'$ -Diisopropylcarbodiimid untersucht, bei der unter formaler Abspaltung von einem Äquivalent AlMe_3 und anschließender Carbodiimidinsertion der dreikernige Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2]_3\text{AlMe}_2\}_2[\text{Al}(\text{Ni-Pr})_2\text{CMe}]\}$ **14** gebildet wurde. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen NH-Einheiten in **8b** unter kinetischer Kontrolle separat in Alkaneliminierungsreaktion adressiert werden können. So wurden auf diesem Weg die zweifach metallierten Amidinatkomplexe $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NHPh}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_n)_2]\}$ ($\text{MMe}_n = \text{AlMe}_2$ **15a**, ZnMe **15b**) dargestellt. In einem nachfolgenden Metallierungsschritt wurde ausgehend von **15a** mit ZnMe_2 bei höheren Temperaturen der heterobimetallische Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{N}(\eta^3\text{-Ph}))\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **16** erhalten und vollständig strukturell charakterisiert. Die sukzessive Metallierung von **8b** stellt somit ein vielversprechendes Synthesekonzept zur Darstellung heterobimetallischer Amidinatkomplexe dar.

Allerdings führen das Auftreten von Transmetallierung und die Notwendigkeit hoher Temperaturen für den zweiten Metallierungsschritt zu einer Limitierung der möglichen Metallkombinationen.

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung der Reaktivität mehrkerniger Metall-Amidinatkomplexe. Ausgangspunkt dieser Forschung war das tetranukleare Methylzink-Amidinat $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnMe]_4\}$ **1a**, das als Modellsystem für alle nachfolgenden Reaktionen verwendet wurde.

3.1 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate

Ausgehend von dem tetranuklearen Methylzink-Amidinatkomplex $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnMe]_4\}$ **1a** wurden eine Reihe von Funktionalisierungen zur Reaktivitätssteigerung dieser Systeme untersucht. Hierbei wurde gezeigt, dass die durch Me/Halogenid-Austauschreaktionen mit Aluminiumtrihalogeniden erhaltenen Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnX]_4\}$ ($X = Cl$ **2a**, Br **2b**, I **2c**) einen präparativen Zugang zu einer vielseitigen Substitutionschemie unter Erhalt des Tetraamidinat-Ligandsystems eröffnen. Durch Salzmetathese-Reaktionen von **2a** konnten sowohl alkylsubstituierte Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnR]_4\}$ ($R = Me$ **1a**; n -Bu **3a**; Et **3b**; $C\equiv CPh$ **3c**; $C\equiv CC_6H_4N_3$ **3d**) als auch das tetranukleare Zink-Hydrid-Amidinat $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5** dargestellt und strukturell charakterisiert werden.

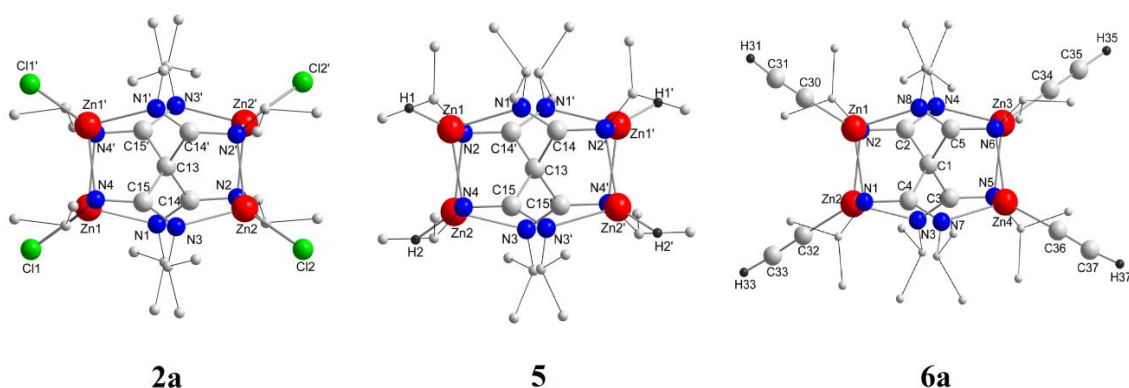


Abb. 3.1.1: Molekülstrukturen von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$ **2a**, $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ **5** und $\{C[C(Ni-Pr)_2Zn C\equiv CH]_4\}$ **6a**.

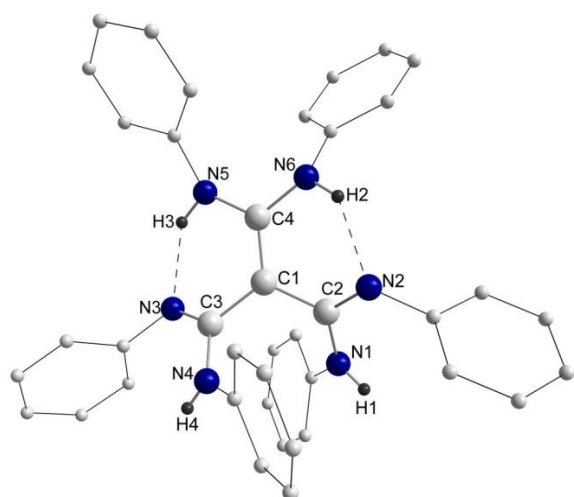
Letzteres zeigte eine erhöhte Reaktivität gegenüber CH-aciden Verbindungen in Wasserstoffeliminierungsreaktionen, wodurch acetylidsubstituierte Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2Zn-C\equiv CR]_4\}$ ($R = Ph$ **3c**, H **6a**, p - C_6H_4Br **6b**, p - C_6H_4I **6c**, p - $C_6H_4CH_2Cl$ **6d**) unter

relativ milden Reaktionsbedingungen präparativ zugänglich sind. Neben der Substitutionschemie wurden ausgehend von **2a** mit Gruppe III-Halogeniden die *Lewis* Säure-Base-Addukte $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4[MCl_3]_2\}$ ($M = Al$ **4a**, Ga **4b**) dargestellt und strukturell charakterisiert.

3.2 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantrisamidinen

Die in Kapitel 2.2 beschriebenen Versuche zur Darstellung von Methantetraamidinen der allgemeinen Form $C[C(NR)NHR]_4$ über typische organische Syntheserouten erwiesen sich nicht als zielführend. Durch Hydrolyse der tetranuklearen Zink-Tetraamidinate **1a** und **1b** konnten allerdings die Methantrisamidine $CH[C(NR)NHR]_3$ ($R = i\text{-Pr}$ **8a**, Ph **8c**) bzw. das Endiamidindiamin $C[C(NPh)NPhH]_2[C(HNPh)_2]$ **8b** durch eine in der Amidinchemie bisher beispiellose Carbodiimid-Eliminierungsreaktion erhalten und vollständig strukturell und quantenchemisch charakterisiert werden. **8b** und **8c** repräsentieren den ersten strukturellen Nachweis für N,C-Tautomerie eines azyklischen Amidins (Abb. 3.2.1).

a)



b)

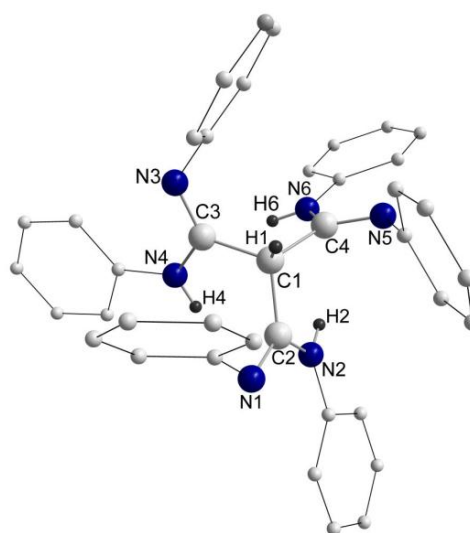


Abb. 3.2.1: Molekülstrukturen der N,C-Tautomere **8b** (a) und **8c** (b).

Die spektroskopische Analyse der Gleichgewichtslage zwischen den unterschiedlichen N-H- und C-H-tautomeren Formen ergab eine starke Abhängigkeit von den organischen Substituenten und der Polarität des eingesetzten Lösemittels. Erste Reaktivitätsstudien zu diesen neuen Ligandsystemen in *Brønstedt*- (**9a** und **9b**) und *Lewis*-Säure-Base-Reaktionen (**10**) wurden durchgeführt. Die dabei isolierten Reaktionsprodukte zeigten,

dass **8a-c** unter diesen Reaktionsbedingungen bevorzugt unter Tautomerisierung zur NH-Form reagieren. Der hierbei isolierte Komplex $[\text{C}(\text{C}(\text{N}(i\text{-Pr})\text{CuCl})\text{NH}i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{NH}i\text{-Pr})_2)]$ **10** repräsentiert das erste Beispiel eines *Lewis*-Säure-Base-Adduktkomplexes mit Cu(I)-Zentren in der Koordinationszahl 2.

3.3 Mehrkernige Metallkomplexe der Methantrisamidinate

Die Methantrisamidine bzw. deren Tautomere **8a-c** erwiesen sich als äußerst vielseitige Liganden zur Synthese multimetallischer Amidinatkomplexe. Durch Deprotonierung der aciden NH-Funktionen von **8a-c** mit unterschiedlichen Metallalkyl-, -hydrido- oder -amidokomplexen konnten sowohl dreifach metallierte Amidinatkomplexe wie $\{\text{HC}[\text{C}(\text{N}i\text{-Pr})_2\text{AlR}_2]_3\}$ ($\text{R} = \text{Me}$ **11a**, $i\text{-Bu}$ **11b**) und $\{\text{CH}(\text{CN}i\text{-Pr})\text{Ni-Pr})_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\}$ **12** als auch vierfach metallierte Komplexe der Form $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{MMe}_n]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_n)_2]\}$ ($\text{MMe}_n = \text{AlMe}_2$ **13a**, GaMe_2 **13b**, ZnMe **13c**) erhalten werden (Abb. 3.3.1).

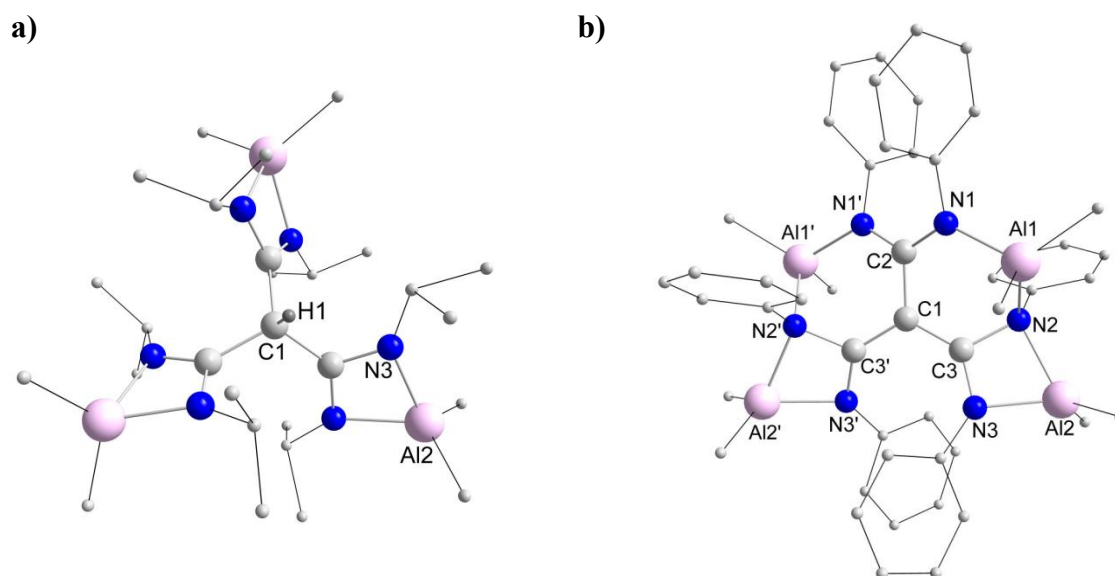


Abb. 3.3.1: a) Molekülstruktur des dreifach metallierten $\{\text{HC}[\text{C}(\text{N}i\text{-Pr})_2\text{AlMe}_2]_3\}$ **11a**. b) Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})_2\text{AlMe}_2]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **13a**.

Neben der Synthese homometallischer vierkerniger Systeme bietet das Ethylendiamindiamidin **8b** die Möglichkeit der sukzessiven Metallierung. Die unterschiedlichen NH-Gruppen in **8b** lassen sich unter kinetischer Kontrolle separat in Alkaneliminierungsreaktion adressieren. So wurden auf diesem Weg zunächst die zweifach metallierten Amidinatkomplexe $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NHPh}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{MMe}_n)_2]\}$ ($\text{MMe}_n = \text{AlMe}_2$ **15a**, ZnMe **15b**) dargestellt. In einem nachfolgenden

Metallierungsschritt wurde ausgehend von **15a** mit ZnMe_2 bei höheren Temperaturen der heterobimetallische Komplex $\{\text{C}[\text{C}(\text{N}(\eta^3\text{-Ph}))\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **16** erhalten und vollständig strukturell charakterisiert (Abb. 3.3.2). Die sukzessive Metallierung von **8b** stellt somit ein vielversprechendes Synthesekonzept zur Darstellung heterobimetallischer Amidinatkomplexe dar.

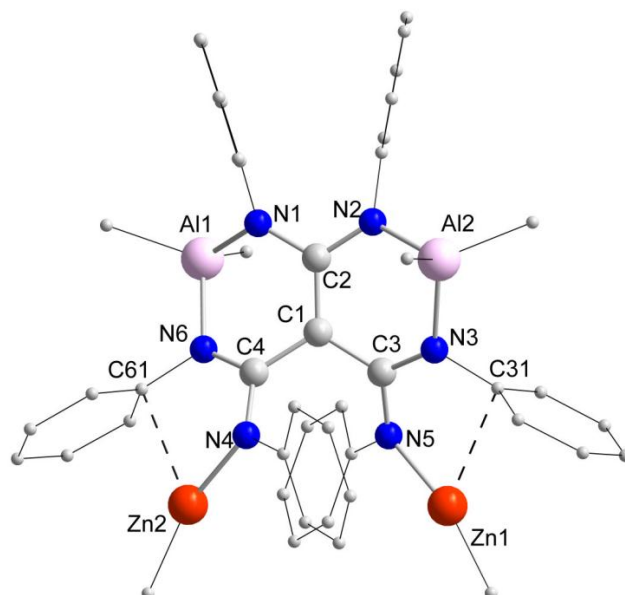


Abb. 3.3.2: Molekülstruktur von $\{\text{C}[\text{C}(\text{N}(\eta^3\text{-Ph}))\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{AlMe}_2)_2]\}$ **16**.

In nachfolgenden Untersuchungen sollte die Darstellung heterobimetallischer Komplexe über diesen Syntheseweg auf weitere Metallkombinationen ausgedehnt und die potentielle Anwendung dieser Komplexe in katalytischen Prozessen untersucht werden. Ausgehend von **16** wäre z. B. durch Verwendung von Methylabstraktionsreagenzien die Bildung kationischer Spezies denkbar, die möglicherweise in der ringöffnenden Polymerisation von Lactid eingesetzt werden könnten. Ein weiteres Anwendungsgebiet für diese multimetallischen Systeme stellt die Materialchemie dar. So könnte die Thermolyse dieser Komplexe einen präparativen Zugang zu Metallcarbonitrid-Materialien der Form $(\text{M}_w^1\text{M}_x^2\text{N}_y\text{C}_z)$ mit möglicherweise interessanten Eigenschaften bieten.

Kapitel 4, Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Anmerkungen zum experimentellen Teil

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle nachfolgenden Reaktionen aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Substanzen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde unter Argon-Inertgas-Atmosphäre unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik an einer Argon-Vakuuminlinie bzw. in einer Glovebox (Model Unilab der Firma MBraun) unter Argonatmosphäre gearbeitet. Das eingesetzte Argon (Firma Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde durch Überleiten über Molekularsieb (4 \AA), Sicapent (P_4O_{10} mit Feuchtigkeitsindikator) und BTS-Katalysator (60°C) vor der Verwendung getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden über Na/K-Legierung oder Calciumhydrid getrocknet, destilliert, entgast und unter Argon aufbewahrt oder einer Trocknungsanlage (Firma MBraun) entnommen und anschließend entgast. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 \AA) getrocknet und anschließend sorgfältig entgast. Alle eingesetzten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mindestens 24 h bei 160°C getrocknet, heiß zusammengebaut und anschließend bei 10^{-3} mbar evakuiert und ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden die Glasapparaturen mit Argon belüftet. Die Portionierung von Feststoffen erfolgte in der Glovebox, während Flüssigkeiten entweder durch Einwegspritzen oder via Umdrücktechnik über ein Septum in die Glasapparaturen überführt wurden.

4.2 Analysenmethoden

4.2.1 Kernresonanzspektroskopie^[122,123]

Die Kernresonanzspektroskopie NMR (engl. *nuclear magnetic resonance*) hat im Laufe ihrer Entwicklung einen hohen Stellenwert bei der Strukturaufklärung organischer oder metallorganischer Verbindungen eingenommen. Zu den Vorzügen dieser Methode zählt neben der zerstörungsfreien Analyse des Probenmaterials und der Anwendbarkeit in einem weiten Temperaturbereich (-190 bis 300°C) vor allem die relativ leichte experimentelle Zugänglichkeit der NMR-Spektren von empfindlichen Kernen wie ^1H , ^{14}N , oder ^{19}F , aber auch seltenen unempfindlicheren Kernen wie ^{13}C oder ^{17}O .

Die Grundlage für dieses Experiment bildet der Kernspin. Die meisten Kerne haben einen gequantelten Eigendrehimpuls P mit dem ein magnetisches Dipolmoment μ verknüpft ist.

$$\mu = \gamma P = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (4-1)$$

μ = magnetisches Moment

γ = gyromagnetisches Verhältnis

P = Kerndrehimpuls

\hbar = reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum

I = Kernspinquantenzahl

Folglich haben Kerne mit einem Spin $I = 0$ kein magnetisches Moment und sind somit NMR-spektroskopisch nicht detektierbar. Bei Atomkernen mit Spin $I = 1/2$ oder $I > 1/2$ hingegen handelt es sich um NMR-aktive Isotope, die mit unterschiedlichen natürlichen Häufigkeiten im gesamten Periodensystem vorkommen. Werden solche Kerne in ein statisches Magnetfeld B_0 gebracht, richten sich ihre Kernspins parallel oder antiparallel zu B_0 aus und präzedieren mit ihrer jeweiligen Larmorfrequenz ν_L um die B_0 -Achse. Aufgrund der Richtungsquantelung treten dabei $(2I+1)$ verschiedene Orientierungsmöglichkeiten von Drehimpuls und magnetischem Moment im Magnetfeld auf.

$$\mu_z = m \gamma \hbar \quad (4-2)$$

μ_z = magnetisches Moment in Feldrichtung z

m = Orientierungsquantenzahl ($I, I-1, \dots -I$)

Die daraus resultierenden $(2I+1)$ möglichen Energiezustände werden als *Kern-Zeeman-Niveaus* bezeichnet. Für Kerne wie ^1H oder ^{13}C mit einem Kernspin von $I = 1/2$ werden im Magnetfeld zwei verschiedene Energiewerte erhalten (für $m = 1/2$ und $m = -1/2$).

$$E = -m \gamma \hbar B_0 \quad (4-3)$$

E = Energie des magnetischen Dipols

B_0 = magnetische Flußdichte

m = Orientierungsquantenzahl ($I, I-1, \dots -I$)

Im NMR-Experiment werden Übergänge zwischen diesen verschiedenen Energieniveaus dadurch induziert, dass die Kerndipole über ein zusätzliches zu B_0 orthogonales Magnetfeld B_1 mit einer elektromagnetischen Welle bestimmter Energie wechselwirken. Übergänge sind dann möglich, wenn folgende Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$\nu_L = \nu_1 = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| (1 - \sigma) B_0 \quad (4-4)$$

ν_L = Larmor-Frequenz

ν_1 = Frequenz eingestrahlter elektromagn. Welle

γ = gyromagn. Verhältnis

σ = Abschirmungskonstante

B_0 = magn. Flußdichte

Diese Resonanzen werden in charakteristischer Weise von der Umgebung des beobachteten Kerns (Elektronendichte, Nachbaratome) beeinflusst. Chemisch nicht-äquivalente Kerne sind unterschiedlich stark abgeschirmt und liefern im Spektrum getrennte charakteristische Resonanzsignale. Dieser NMR-Parameter wird als chemische Verschiebung δ bezeichnet. Die Werte der chemischen Verschiebung ergeben sich durch Kalibrierung des Spektrums auf eine Referenzsubstanz wie z. B. TMS oder das Signal des (deutერიerten) Lösemittels:

$$\delta_{\text{Substanz}} [\text{ppm}] = \frac{\nu_{\text{Substanz}} - \nu_{\text{Referenz}} \frac{[\text{Hz}]}{[\text{MHz}]}}{\nu_{\text{Referenz}}} \quad (4-5)$$

Es ist möglich bestimmte funktionelle Gruppen oder Molekülfragmente aufgrund ihrer charakteristischen δ -Werte zu identifizieren. Zusätzlich dazu zeigen diese Signale häufig eine Feinstruktur (Singulett, Dublett, Triplett, etc.), die auf Wechselwirkungen mit dem magnetischen Moment benachbarter hetero- oder homonuklearer Kerne (skalare J -Kopplung) zurückzuführen ist. Vor allem bei der ^1H -NMR-Spektroskopie erweist sich die Analyse dieser Kopplungsmuster zur Strukturlösung als äußerst hilfreich. Die Größe der Kopplung wird durch die sogenannte Kopplungskonstante J (angegeben in Hertz [Hz]) bestimmt. Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung sind die Signalintensitäten (Fläche unterhalb der Signalkurve, vorwiegend bei ^1H -NMR), wobei ein Vergleich dieser Integrale direkt auf die relative Häufigkeit nicht-äquivalenter Protonen innerhalb des Moleküls schließen lässt. Zudem sind dadurch auch quantitative Analysen von Substanzgemischen möglich.

Neben der chemischen Verschiebung und der J -Kopplung treten bei der NMR-Spektroskopie noch weitere relevante anisotrope Wechselwirkungen der magnetisch aktiven Kerne untereinander auf. Hierzu gehören die direkte homo- oder heteronukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum und die Quadrupolwechselwirkung von Kernen mit $I > 1/2$ mit dem elektrischen Feldgradienten der Elektronenhülle. Die in der NMR-Spektroskopie betrachteten Wechselwirkungen sind ausnahmslos richtungsabhängige Größen. Im gelösten Zustand werden diese Wechselwirkungen jedoch durch

die *Brownsche* Molekülbewegung zu ihrem isotropen Wert gemittelt, weshalb für die Lösungs-NMR hochaufgelöste Spektren erhalten werden, aus denen die NMR-Parameter „chemische Verschiebung“ δ und „Kopplungskonstante“ ${}^nJ(\text{A-B})$ (n = Anzahl der Bindungen zwischen Kern A und B) leicht zugänglich sind und sich direkt in chemische Informationen umsetzen lassen. Die Auflösung von Festkörperspektren (für $I = 1/2$) hingegen wird durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung und starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erheblich beeinträchtigt. Es kommt zur Verteilung der Signalintensität über einen mehrere kHz breiten Bereich, was zu schwierig zu analysierenden Festkörperspektren führt. Außerdem ist eine rasche Akkumulation vieler Spektren aufgrund der oftmals sehr langen Relaxationszeit $T_1(\text{X})$ (Minuten bis Stunden) nicht möglich, was in einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis und somit in einem Verlust an Empfindlichkeit resultiert. Einen geeigneten Ansatz zur Lösung dieser beiden Probleme stellt das CP-MAS-NMR-Experiment (*cross polarisation, magic angle spinning*) dar.

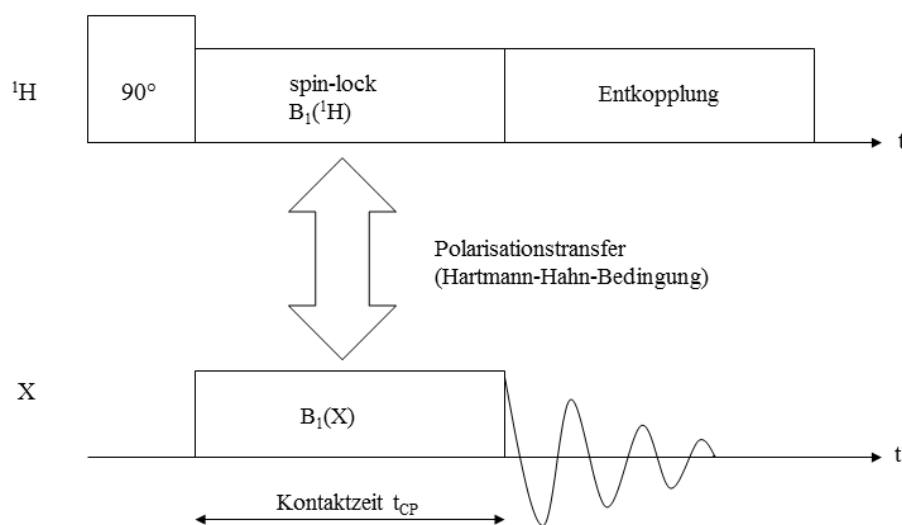


Abb. 4.2.1: Pulssequenz für das Cross-Polarisation-Experiment.^[123]

Bei der Kreuzpolarisation handelt es sich um eine Möglichkeit die Magnetisierung von ${}^1\text{H}$ -Kernen auf weniger empfindliche X-Kerne zu übertragen, wodurch eine Steigerung der Empfindlichkeit um den Faktor $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{X}}$ erreicht werden kann. Dies ist vor allem für Kerne geringer natürlicher Häufigkeit wie z. B. ${}^{13}\text{C}$ von großer Bedeutung. Experimentell ist die Kreuzpolarisation relativ einfach realisierbar (Abb. 4.2.1). Es tritt ein Polarisationstransfer ${}^1\text{H} \rightarrow \text{X}$ ein, wenn die *Hartmann-Hahn-Bedingung* experimentell erfüllt ist.

$$\gamma_{\text{H}} B_1({}^1\text{H}) = \gamma_{\text{X}} B_1(\text{X}) \quad (4-6)$$

Neben der Steigerung der Empfindlichkeiten der X-Kerne wird zudem eine Erhöhung der Wiederholungsrate für die Spektrenakkumulation ermöglicht, da diese hierbei von der Relaxationszeit $T_1(^1\text{H})$ abhängt, die im Bereich von Sekunden liegt und damit um Größenordnungen kürzer ist als $T_1(\text{X})$. Hierdurch wird eine deutliche Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses im Festkörperspektrum erreicht. Allerdings können mit CP aufgenommene Spektren nicht quantitativ ausgewertet werden, da die Effektivität des Polarisationstransfers von der Umgebung des jeweiligen X-Kerns abhängt.

Zur Adressierung der von den anisotropen Wechselwirkungen ausgehenden Problematik wird die sogenannte MAS-Technik verwendet. Im experimentellen Aufbau wird die Probe dabei um eine Achse rotiert, die mit der B_0 -Achse den sogenannten „magischen“ Winkel von 54.74° bildet (Abb. 4.2.2). Die Grundlage für diese Methode ist die Tatsache, dass sowohl die Terme für die direkte dipolare Kopplung als auch für die Verschiebungsanisotropie den geometrischen Faktor $(3\cos^2\theta - 1)$ für die Richtungsabhängigkeit dieser Wechselwirkungen enthalten. Durch Einsetzen des magischen Winkels von 54.74° wird dieser Faktor null, wodurch sich die Verschiebungsanisotropie und die dipolare Kopplung ausmitteln lassen. Durch diesen Trick ist es möglich Festkörperspektren zu erhalten, die nahezu denen aus der Lösung entsprechen. Die Rotationsgeschwindigkeiten der Probe liegen dabei abhängig vom betrachteten Kern im Bereich mehrerer Kilohertz. Ist die Rotationsgeschwindigkeit nicht viel größer als die linienverbreiternde Wechselwirkung, kommt es zu Linienverbreiterung und erheblichen Verlusten an Signalintensität, die sich in Rotationsseitenbanden äußert.

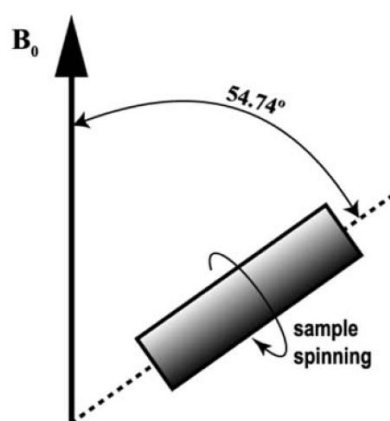


Abb. 4.2.2: Schematischer experimenteller Aufbau des MAS-Experiments.^[124]

4.2.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[125]

Die Kristallstrukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Einkristallen stellt eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden in der chemischen Forschung dar. Dies ist vor allem auf die umfangreichen Informationen zurückzuführen, die durch die Kristallstrukturanalyse einer Substanz gewonnen werden. So können neben sämtlichen Strukturparametern wie Bindungslängen, Bindungs- oder Torsionswinkeln auch Informationen zur absoluten Konfiguration eines Moleküls aus der Kristallstrukturanalyse erhalten werden. Die Grundlage für dieses Verfahren ist die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Einkristall. Diese zeichnen sich durch die dreidimensional periodische Abfolge eines bestimmten Strukturmotivs aus. Der Aufbau eines Einkristalls kann daher durch die Länge und Richtung von drei Basisvektoren beschrieben werden, welche die Aneinanderreihung der kleinsten sich wiederholenden Einheit im Raum wiedergeben. Diese Einheit wird auch als Elementarzelle bezeichnet und ist durch die sogenannten Gitterkonstanten charakterisiert. Hierzu zählen die Beträge der drei Basisvektoren a , b und c sowie die Winkel α , β und γ , die durch die Basisvektoren aufgespannt werden. Die Eckpunkte der Elementarzelle liegen dabei auf einer Schar paralleler durch hkl -Indices charakterisierte Netzebenen, die durch den Abstand d voneinander getrennt sind. Aufgrund der strengen Periodizität wirkt ein Einkristall wie ein Beugungsgitter für Röntgenstrahlung, da deren Wellenlänge in der gleichen Größenordnung wie die Gitterabstände des Kristalls liegt. Die Röntgenstrahlung wird dabei von der Elektronenhülle der Atome gestreut. Allerdings kommt es hierbei bedingt durch die periodische Anordnung der Atome im Kristall zu Interferenzerscheinungen, die zu Beugungsbildern mit diskreten Reflexen führen. Ein Reflex wird nur dann beobachtet, wenn die Bedingungen für konstruktive Interferenz nach der *Braggschen* Gleichung erfüllt sind:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (4-7)$$

d_{hkl} = Abstand der Ebenen in der Gitterebnenschar hkl

θ = Beugungswinkel

n = Beugungsordnung (natürliche Zahl)

λ = Wellenlänge der Strahlung

Aus der Lage der Reflexe im Beugungsbild (reziprokes Gitter) können die Parameter der Elementarzelle abgeleitet werden, während die Intensität der Reflexe Informationen zur Elektronendichteverteilung innerhalb der Elementarzelle liefert. Im sogenannten

Strukturfaktor, dessen Quadrat zur Reflexintensität proportional ist, sind die Streuungsbeiträge der verschiedenen Atomsorten innerhalb der Elementarzelle summiert. Das Streuvermögen eines jeden Atoms hängt dabei vom Winkel θ und der Ordnungszahl des jeweiligen Atoms ab. Hierbei steigt das Streuvermögen mit zunehmender Ordnungszahl und fällt mit zunehmendem Winkel θ . Durch Summation der Strukturfaktoren wird die räumliche Verteilung der Elektronendichte innerhalb der Elementarzelle erhalten und kann den jeweiligen Atompositionen zugeordnet werden, wodurch ein vorläufiges Strukturmodell erstellt werden kann. Bei den Strukturfaktoren handelt es sich um Vektoren, von denen nur der Betrag, nicht aber der jeweilige Phasenwinkel aus den gemessenen Daten abgeleitet werden kann. Zur Lösung der Struktur müssen demnach die Phasen der Strukturfaktoren bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden die groben Strukturfaktoren aus dem vorläufigen Modell bei der sogenannten Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die gemessenen Daten gefittet. Durch Variation der Atompositionen wird hierbei versucht, die Abweichungen zwischen gemessenen und vorläufigen Strukturfaktoren zu minimieren. Zur Bewertung der Übereinstimmung des Strukturmodells mit den gemessenen Daten wird der sogenannte *R*-Wert angegeben („Zuverlässigkeitsfaktor“). Je kleiner dieser Wert ist, desto besser ist die Übereinstimmung.

4.3 Analytik

4.3.1 NMR-Spektroskopie

^1H -, ^{13}C -NMR- und DEPT-Spektren (*distortionless enhancement by polarization transfer*) wurden auf einem Bruker DRX 500 oder einem Bruker DPX 300 Spektrometer aufgenommen. Die Auswertung aller NMR-spektroskopischen Daten erfolgte mit der Software von Bruker Topspin V. 2.0. Sowohl temperaturabhängige NMR-Studien als auch zweidimensionale Spektren wie HMQC (*heteronuclear multiple quantum coherence*), HSQC (*heteronuclear single quantum coherence*) oder HMBC (*heteronuclear multiple bond correlation*) wurden von Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann oder Herrn Dr. Torsten Schaller aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind dabei jeweils in ppm (*parts per million*) und Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden indirekt auf die Verschiebung des Lösungsmittelsignals referenziert.

Benzol-d₆: ¹H: 7.154; ¹³C: 128.0.

THF-d₈: ¹H: 1.73, 3.58; ¹³C: 25.2, 67.4.

CDCl₃: ¹H: 7.261; ¹³C: 77.0.

CD₂Cl₂: ¹H: 5.323; ¹³C: 53.8.

Toluol-d₈: ¹H: 2.03, 6.98, 7.00, 7.09; ¹³C: 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5.

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breites Signal. Die ¹³C-CPMAS-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres auf einem Bruker Avance 400 Spektrometer mit einem 4 mm MAS-Rotor bei einer Rotationsfrequenz von 5000 Hz und einem Hartmann-Hahn-Kontakt von 1 ms aufgenommen. Die Unterdrückung von Rotationsseitenbanden erfolgte durch die TOSS-Pulsfolge (*total sideband suppression*).

4.3.2 IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Bruker Alpha FT-IR Spektrometers mit ATR-Einheit (*attenuated total reflection*). Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm Nicolet 380 EZ OMNIC der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet.^[126]

4.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme wurde von Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber an einem STOE Transmissions-Diffraktometer STADI P (2003-10) mit einer Cu-Strahlungsquelle (K α 1-Strahlung) bei Raumtemperatur in abgeschmolzenen Kapillaren durchgeführt. Die Datenaufbereitung erfolgte mit der Software Origin 8.^[127]

4.3.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallstrukturanalyse und Lösung der Datensätze wurde von Dipl. Ing. Dieter Bläser oder Dr. Christoph Wölper durchgeführt. Die Messung der Daten erfolgte dabei auf einem Siemens APEX II CCD-Diffraktometer. Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen wurden die Programme SHELXS-97^[128] und SHELXL-97^[129] verwendet. Geometrische Berechnungen für die Diskussion der Strukturparameter und Erstellung der Abbildungen der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond.^[130] Absorptionskorrekturen wurden semiempirisch auf Basis von

äquivalenten Reflexen nach dem Multiscanverfahren durchgeführt (Softwarepaket APEX II). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome wurden auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reiter-Modell verfeinert. Methyleinheiten wurden als starre Gruppen verfeinert. Die Positionen N-gebundener Wasserstoffatome wurden der Differenz Fourier Synthese entnommen und frei verfeinert, wenn nicht anders angegeben. Besonderheiten und Details zu den einzelnen Kristallstrukturbestimmungen sind den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen.

4.3.5 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elementaranalysen wurde vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem Elementaranalysator der Firma CEInstruments, Typ EA 1110 durchgeführt.

4.3.6 Schmelzpunktanalyse

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Firma Büchi (Flawil, Schweiz) in verschlossenen Kapillaren gemessen und sind unkorrigiert.

4.3.7 Quantenmechanische Rechnungen

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden von Herrn Dr. Ulrich Westphal (AK Schulz) oder von Herrn Prof. Dr. Georg Jansen durchgeführt. Hintergründe und Details zu den einzelnen Berechnungen sind den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen.

4.4 Verwendete Chemikalien

Die nachfolgenden Chemikalien wurden kommerziell erworben und direkt eingesetzt, gegebenenfalls erfolgte noch eine Aufreinigung durch Destillation oder Sublimation.

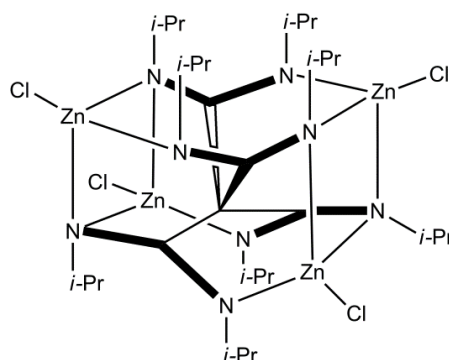
N,N'-Diisopropylcarbodiimid	C(Ni-Pr) ₂	Acros Organics
Dimethylzink 1.2 M in Toluol	ZnMe ₂	Acros Organics
Salzsäure, 2 N in Et ₂ O	HCl	Acros Organics
Aluminiumtrihalogenide	AlCl ₃ , AlBr ₃ , AlI ₃	Sigma-Aldrich
Galliumchlorid	GaCl ₃	Sigma-Aldrich
Phenylacetylen	HC≡CC ₆ H ₅	Acros Organics

Methylolithium, 1.6 M in Et ₂ O	LiCH ₃	Acros Organics
<i>n</i> -Butyllithium,	LiC ₄ H ₉	Acros Organics
<i>p</i> -Ethinylanilin	NH ₂ (C ₆ H ₄)C≡CH	Sigma-Aldrich
<i>p</i> -Ethinyl-Benzylalkohol	HC≡CC ₆ H ₄ CH ₂ OH	Acros-Organics
1,4-Dichlorbutan	(C ₄ H ₈)Cl ₂	Acros Organics
Dimethylmalonester	CH ₂ (COOCH ₃) ₂	Sigma-Aldrich
Methylchlorformiat	ClCOOCH ₃	Acros Organics
Dimalononitril	CH ₂ (CN) ₂	Sigma Aldrich
Trimethylaluminium	AlMe ₃	Sigma-Aldrich
Diisobutylaluminiumhydrid	HAL(<i>i</i> -Bu) ₂	Sigma-Aldrich
Tetrakis(dimethylamido)titan	Ti(NMe ₂) ₄	Sigma-Aldrich
Thiocarbanilid	SC(NHPh) ₂	Acros Organics
Quecksilberoxid (rot)	HgO	Sigma-Aldrich
Amine	NH ₂ R (R = <i>i</i> -Pr, Ph)	Acros Organics

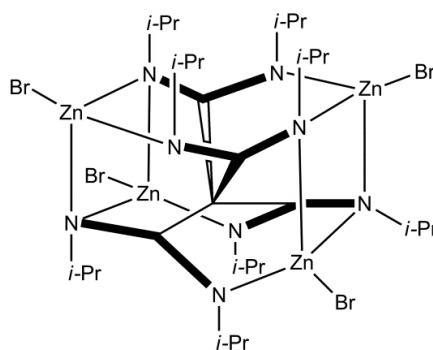
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift, gegebenenfalls modifiziert, synthetisiert:

$\{C[C(Ni-Pr)_2ZnMe]_4\}^{[28]}$	$\{C[C(NPh)_2ZnMe]_4\}^{[29]}$
NaC≡CPh ^[131]	HC≡C-C ₆ H ₄ N ₃ ^[132]
HC≡C-C ₆ H ₄ I ^[133]	HC≡CC ₆ H ₄ CH ₂ Cl ^[134]
Li ₂ (CH ₂) ₄ ^[69,70]	C(COOMe) ₄ ^[78]
C(CN) ₄ ^[135,92,93]	C(NPh) ₂ ^[136]
GaMe ₃ ^[137]	C ₆ H ₅ CH ₂ M (M = K, Cs) ^[138]

4.5 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate

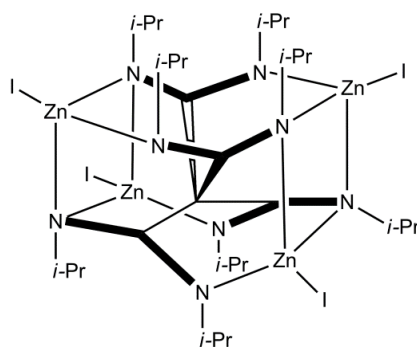


Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$, **2a.** 0.21 g **1a** (0.25 mmol) und 0.14 g $AlCl_3$ (1 mmol) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst und für 2 h unter Rühren refluxiert. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum vollständig entfernt und der gelbliche Rückstand mit 15 mL Toluol gelöst, filtriert und zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Farblose Kristalle von **2a** für die Röntgenstrukturanalyse wurden innerhalb von 24 h erhalten. Ausbeute: 0.17 g (74%). Smp.: $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{29}H_{56}N_8Zn_4Cl_4$ ($M = 920.26\text{ g/mol}$): H 6.13, C 37.85, N 12.17; gefunden: H 6.09, C 37.47, N 11.98. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.24 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 1.54 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 3.68 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 4.10 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 23.5 ($CH(CH_3)_2$), 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 48.8 ($CH(CH_3)_2$), 50.6 ($CH(CH_3)_2$), 71.9 (CC_4), 169.6 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2966, 2934, 2905, 2873, 1560, 1521, 1453, 1392, 1371, 1257, 1243, 1068, 1014, 868, 793, 661, 543, 526, 472\text{ cm}^{-1}$.

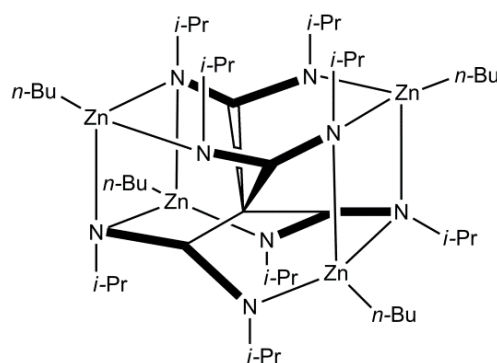


Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnBr]_4\}$, **2b.** Darstellung von **2b** erfolgt analog der Synthese von **2a**. Einwaage von 0.25 g (0.3 mmol) **1a** und 0.32 g (1.2 mmol) $AlBr_3$. Ausbeute: 0.29 g (88%). Smp.: $217\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{29}H_{56}N_8Zn_4Br_4$ ($M = 1098.06\text{ g/mol}$): H 5.14, C 31.72, N 10.20; gefunden: H 5.23,

C 31.68, N 9.88. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.28 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.56 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.78 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.20 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 23.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 49.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 72.8 (CC_4), 169.9 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2966, 2930, 2873, 1553, 1510, 1453, 1389, 1364, 1307, 1253, 1239, 1125, 1107, 1060, 1011, 932, 897, 868, 658, 522, 447\text{ cm}^{-1}$.

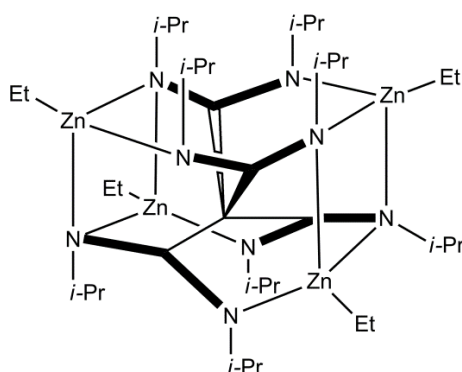


Synthese von $\{\text{C}[\text{C}(\text{i-Pr})_2\text{ZnI}\}_4\}$, **2c.** Darstellung von **2c** erfolgt analog der Synthese von **2a**. Einwaage von 0.25 g (0.3 mmol) **1a** und 0.54 g (1.3 mmol) AlI_3 . Ausbeute: 0.22 g (58%). Smp.: 223 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{Zn}_4\text{I}_4$ ($M = 1286.07\text{ g/mol}$): H 4.39, C 27.08, N 8.71; gefunden: H 4.30, C 27.04, N 8.47. Lösungs-NMR (^1H , ^{13}C) ist aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit nicht möglich. ^{13}C -CPMAS-NMR (400 MHz, $R_0 = 5000\text{ Hz}$, 25 °C): δ 23.8 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 49.7 (br, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 73.0 (CC_4), 169.8 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2962, 2930, 2873, 1588, 1549, 1510, 1456, 1392, 1371, 1257, 1235, 1068, 1011, 864, 793, 700, 661, 522, 450\text{ cm}^{-1}$.



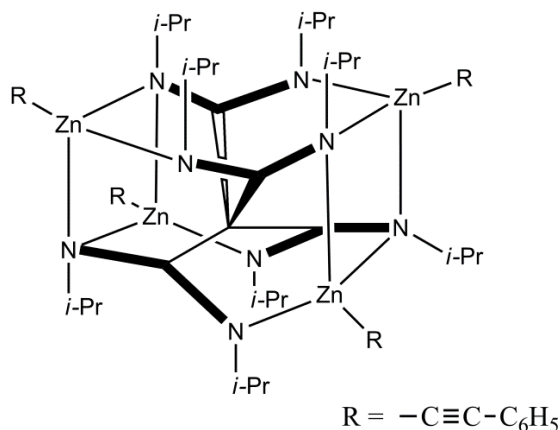
Synthese von $\{\text{C}[\text{C}(\text{i-Pr})_2\text{Zn}(n\text{-Bu})\}_4\}$, **3a.** 1 mmol $n\text{-BuLi}$ in Hexan wurde bei -80 °C langsam zu einer Lösung von 0.23 g (0.25 mmol) **2a** in 15 mL THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 2 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der

gelbliche Rückstand mit 15 ml Hexan extrahiert. Filtration dieser Lösung und Trocknung unter Vakuum ergab **3a** als weißen Feststoff. Ausbeute: 0.20 g (81%). Smp.: 250 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{45}H_{92}N_8Zn_4$ ($M = 1006.91$ g/mol): H 9.21; C, 53.68; N, 11.13; gefunden: H 9.04, C 53.27, N 11.01. 1H -NMR (300 MHz, C_7D_8 , 0 °C): δ 0.60 (m, 8 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.12 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.15 (t, 12 H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.20 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.64 (m, 8 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.86 (m, 8 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3.72 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.15 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C NMR (75.5 MHz, C_7D_8 , 25 °C): δ 14.2 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 18.5 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 24.5 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$), 30.6 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 32.0 ($CH_2CH_2CH_2CH_3$), 47.0 ($CH(CH_3)_2$), 48.8 ($CH(CH_3)_2$), 71.9 (CC4), 169.9 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2953, 2917, 2900, 2867, 2803, 1549, 1510, 1451, 1385, 1363, 1254, 1077, 1013, 949, 830, 788, 691, 669, 578, 472$ cm^{-1} .

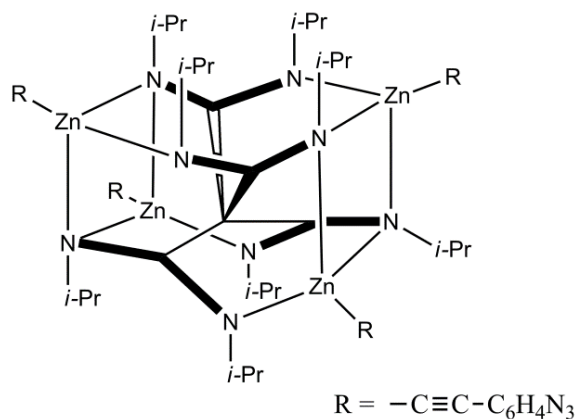


Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnEt]_4\}$, **3b.** 0.22 g (2 mmol) Ethylbromid wurde zu einer Dispersion von 0.05 g (2 mmol) Magnesium in 15 mL THF gegeben. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde 2 h refluxiert und nach dem Erkalten auf Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.25 g (0.27 mmol) **2a** in 15 mL THF versetzt. Die entstehende Suspension wurde weitere 2 h bei 40 °C gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet. Der gelbliche Rückstand wurde mit 15 mL Hexan extrahiert. Anschließende Filtration und Vakuumtrocknung ergaben **3b** als weißen Feststoff. Ausbeute: 0.19 g (79%). Smp.: 250 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{37}H_{76}N_8Zn_4$ ($M = 894.69$ g/mol): H 8.56, C 49.67, N 12.52; gefunden: H 8.49, C 49.47, N 12.38. 1H -NMR (300 MHz, C_7D_8 , -10 °C): δ 0.64 (q, 8 H, CH_2CH_3), 1.14 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.25 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.66 (t, 12 H, CH_2CH_3), 3.76 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.21 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C -

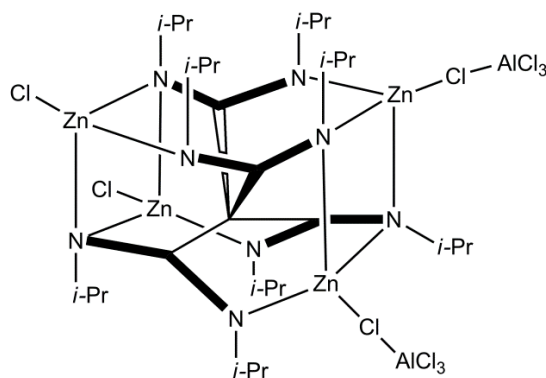
NMR (75.5 MHz, C_7D_8 , 25 °C): δ 9.3 (CH_2CH_3), 13.3 (CH_2CH_3), 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$), 46.9 ($CH(CH_3)_2$), 48.7 ($CH(CH_3)_2$), 71.8 (CC_4), 169.9 (NCN). ATR-IR: ν = 2961, 2903, 2852, 1554, 1508, 1446, 1411, 1256, 1082, 1008, 896, 868, 783, 690, 659, 605, 512 cm^{-1} .



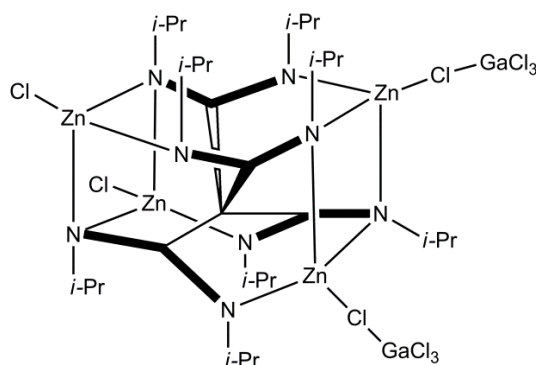
Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CPh]_4\}$, **3c.** Methode a) Eine Lösung von 0.25 g (0.27 mmol) **2a** in 10 mL THF wurde zu einer Suspension von 0.14 g (1.1 mmol) $NaC\equiv CPh$ in 15 mL THF gegeben. Diese Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Kristalle von **3c** bildeten sich nach 24 h Lagerung bei -30 °C. Ausbeute: 0.22 g (68 %). Methode b) Zu einer Lösung von 0.4 g **5** (0.5 mmol) in 20 ml THF wurden 0.22 mL (2 mmol) Phenylacetylen gegeben. Nach 3 h bei 60 °C wurde die gelbliche Lösung zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **3c** bildeten sich innerhalb von 24 h. Ausbeute: 0.49 g (81%). Smp.: 269 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{61}H_{76}N_8Zn_4$ (M = 1182.95 g/mol): H 6.48, C 61.85, N 8.47; gefunden: H 6.41, C 61.64, N 8.50. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 1.42 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.68 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.03 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.43 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 7.24 (m, 8 H, *m*-ArH), 7.27 (m, 4 H, *p*-ArH), 7.43 (m, 8 H, *o*-ArH). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 24.8 ($CH(CH_3)_2$), 48.2 ($CH(CH_3)_2$), 49.8 ($CH(CH_3)_2$), 72.9 (CC_4), 109.1 ($ZnC\equiv C$), 111.8 ($ZnC\equiv C$), 126.4 (*ipso*-Ar), 126.8 (*p*-Ar), 128.2 (*m*-Ar), 131.5 (*o*-Ar), 169.5 (NCN). ATR-IR: ν = 2956, 2922, 2895, 2868, 1554, 1516, 1481, 1392, 1363, 1248, 1206, 1121, 1064, 1026, 938, 896, 865, 830, 788, 761, 727, 693, 666, 651, 555, 532, 463, 444 cm^{-1} .



Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CC_6H_4N_3]_4\}$, **3d.** Zu einer Lösung von 0.12 g $HC\equiv C-C_6H_4N_3$ (0.8 mmol) in 15 ml THF wurden bei $-78^\circ C$ 0.52 mL 1.6 molare MeLi/Et₂O-Lösung zugegeben. Die Lösung färbt sich unter Gasentwicklung rot-braun. Nach 1 h wurde eine Lösung von 0.2 g $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4\}$ **2a** (0.2 mmol) in 10 mL THF langsam hinzugegeben und über Nacht bei $-78^\circ C$ gerührt, wobei eine gelbliche klare Lösung entstand. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der gelbliche Rückstand in Toluol gelöst, filtriert und zur Kristallisation bei $-30^\circ C$ gelagert. Ausbeute: 0.15 g (53%). Schmelzpunkt: $120^\circ C$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{61}H_{72}N_{20}Zn_4$ ($M = 1346.88$ g/mol): H 5.39, C 54.40, N 20.80; gefunden: H 5.49, C 54.67, N 20.67. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 1.48 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 1.81 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 3.90 (sept, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 4.29 (sept, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 6.63 (m, 8 H, Ar-H) 7.47 (m, 8 H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): δ 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 24.9 ($CH(CH_3)_2$), 48.3 ($CH(CH_3)_2$), 50.1 ($CH(CH_3)_2$), 77.9 (CC_4), 109.2 ($ZnC\equiv C$), 112.1 ($ZnC\equiv C$), 119.2 (*m*-Ar), 123.3 (*ipso*-Ar) 133.1 (*o*-Ar), 139.2 ($C-N_3$) 169.8 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2960, 2928, 2902, 2866, 2130, 2098, 2057, 1642, 1589, 1562, 1521, 1497, 1459, 1365, 1291, 1256, 1165, 1074, 1012, 868, 827, 791, 635, 532, 456$ cm^{-1} .

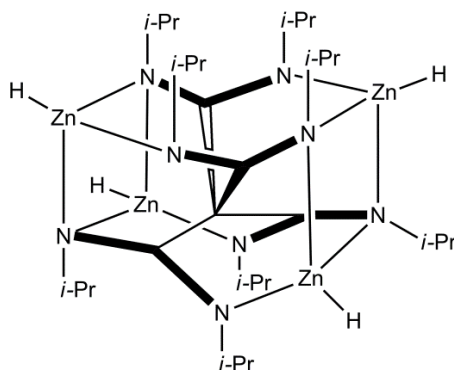


Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4(AlCl_3)_2\}$, **4a.** 0.5 g (0.54 mmol) **2a** und 0.14 g (1.08 mmol) $AlCl_3$ wurden in ein Schlenkrohr eingewogen, in 15 mL Toluol gelöst und 1 h bei 100 °C gerührt. Kristalle von **4a** für die Röntgenstrukturanalyse bildeten sich innerhalb von 24 h nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur. Ausbeute: 0.56 g (87%). Smp.: 250 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{29}H_{56}Al_2Cl_{10}N_8Zn_4$ ($M = 1186.94$ g/mol): H 4.75, C 29.34, N 9.44; gefunden: H 4.63, C 29.12, N 9.21. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.15 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 3.72 (sept, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.93 (sept, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 4 H, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 23.9 ($CH(CH_3)_2$), 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 49.5 ($CH(CH_3)_2$), 50.6 ($CH(CH_3)_2$), 71.8 (CC_4), 169.4 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2967, 2932, 2905, 2875, 1562, 1533, 1451, 1391, 1372, 1327, 1305, 1255, 1235, 1121, 1083, 1017, 871, 786, 732, 694, 669, 538, 526, 472$ cm^{-1} .

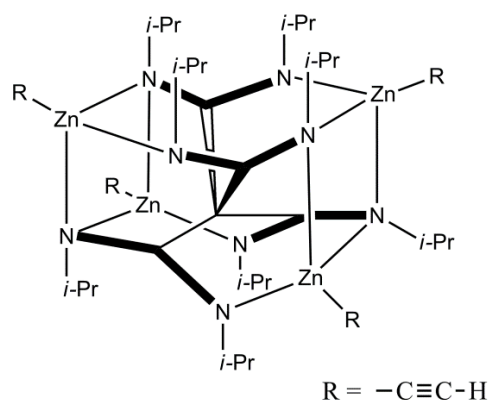


Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnCl]_4(GaCl_3)\}$, **4b.** 0.5 g (0.54 mmol) **2a** und 0.32 g (1.08 mmol) $GaCl_3$ wurden in ein Schlenkrohr eingewogen, in 15 mL Toluol gelöst und 1 h bei 100 °C gerührt. Kristalle von **4b** für die Röntgenstrukturanalyse bildeten sich innerhalb von 24 h nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur. Ausbeute: 0.51 g (74%). Smp.: 250 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{29}H_{56}Cl_{10}Ga_2N_8Zn_4$ ($M = 1272.27$ g/mol): H 4.44, C 27.38, N 8.81; gefunden: H 4.38, C 26.68, N 8.64. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.16 (d, $^3J_{HH} = 6.4$ Hz, 24 H,

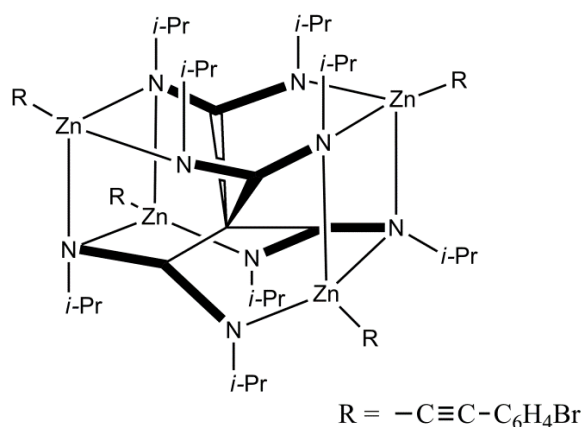
CH(CH₃)₂), 1.30 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 24 H, CH(CH₃)₂), 3.71 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂), 3.96 (sept, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 4 H, CH(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 23.8 (CH(CH₃)₂), 24.4 (CH(CH₃)₂), 49.3 (CH(CH₃)₂), 50.6 (CH(CH₃)₂), 71.9 (CC₄), 169.5 (NCN). ATR-IR: ν = 2974, 2932, 2875, 1558, 1530, 1511, 1451, 1391, 1372, 1267, 1229, 1121, 1071, 931, 890, 868, 814, 732, 694, 647, 583, 520, 463, 409 cm⁻¹.



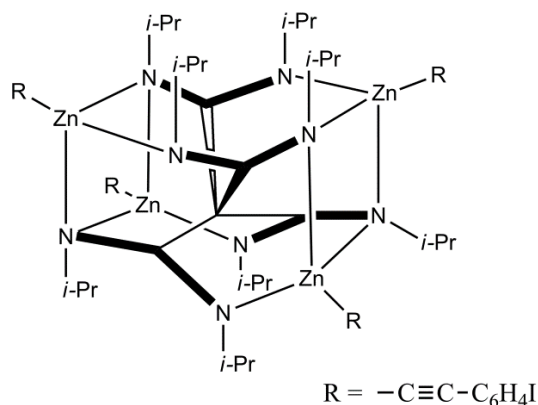
Synthese von {C[C(Ni-Pr)₂ZnH]₄}, 5. 0.4 g (0.4 mmol) **2a** und 0.04 g (1 mmol) CaH₂ wurden in 15 mL THF suspendiert, 3 d bei 0 °C gerührt und anschließend filtriert. Aus dem Filtrat bildeten sich nach 24 h bei -30 °C Kristalle von **5**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 0.31 g (91%). Smp.: 228 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für C₂₉H₆₀N₈Zn₄ (M = 782.48 g/mol): H 7.13, C 44.51, N 14.32; gefunden: H 7.06, C 44.44, N 14.21. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 1.24 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 1.48 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 3.74 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 4.14 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 4.67 (s, 4 H, ZnH). ¹H-NMR (300 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 1.22 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 1.41 (d, 24 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 3.90 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 4.67 (s, 4 H, ZnH), 4.32 (sept, 4 H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂). ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 24.9 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 47.6 (CH(CH₃)₂), 48.9 (CH(CH₃)₂), 74.3 (CC₄), 169.7 (NCN). ¹³C-NMR (75.5 MHz, THF-d₈, 25 °C): δ 24.9 (CH(CH₃)₂), 25.6 (CH(CH₃)₂), 47.6 (CH(CH₃)₂), 48.9 (CH(CH₃)₂), 74.3 (CC₄), 169.7 (NCN). ATR-IR: ν = 2958, 2927, 2904, 2864, 1766 (Zn-H), 1560, 1520, 1449, 1386, 1362, 1255, 1079, 1013, 868, 791, 690, 660, 556, 495 cm⁻¹.



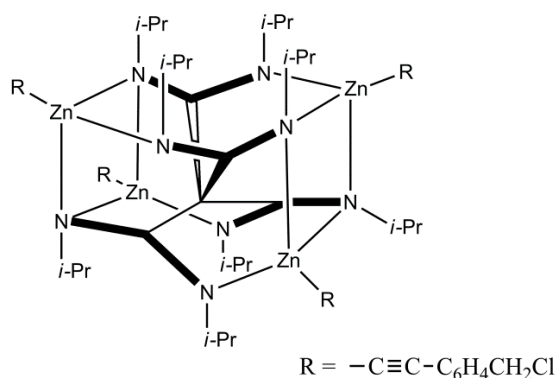
Synthese von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnC}\equiv\text{CH}]\}_4$, **6a.** 0.4 g (0.5 mmol) **5** wurden in 15 mL THF gelöst und einen Tag bei 35 °C unter einer Acetylen-Atmosphäre von 4 bar in einem Überdruckreaktor gerührt. Aus der so erhaltenen Lösung bildeten sich nach 24 h bei –30 °C Kristalle von **6a**. Ausbeute: 0.38 g (84%). Smp.: 250 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{N}_8\text{Zn}_4$ ($M = 878.57$ g/mol): H 6.88, C 50.58, N 12.75; gefunden: H 6.81, C 50.63, N 12.61. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.06 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.40 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (s, 4 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.47 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.85 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^1H -NMR (300 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 1.36 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.60 (d, 24 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.15 (s, 4 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.98 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.41 (sept, 4 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 24.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 48.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 50.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 63.8 (CC_4), 96.7 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 106.5 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 169.9 (NCN). ATR-IR: $\nu = 3278$ (sym. $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 3259 (asym. $\text{ZnC}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2959, 2922, 2867, 1564, 1519, 1456, 1386, 1364, 1327, 1304, 1256, 1164, 1123, 1093, 1012, 938, 894, 868, 798, 657, 646, 631, 542, 524 472, 431 cm^{-1} .



Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CC_6H_4Br]_4\}$, **6b.** 0.2 g $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ (0.25 mmol) und 0.19 g 4-Ethynyl-1-brombenzol (1 mmol) wurden in 20 mL THF gelöst und für 1 d unter Rühren refluxiert. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum vollständig entfernt und der gelbliche Rückstand in 15 mL Toluol gelöst, filtriert und zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Farblose Kristalle von **6b** wurden innerhalb von 24 h erhalten. Ausbeute: 0.33 g (86%). Schmelzpunkt: $>250\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{61}H_{72}N_8Zn_4Br_4$ (1498.41 g/mol): H 4.84, C 48.90, N 7.48; gefunden: H 4.76, C 49.86, N 7.21. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.39 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 1.64 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 4.03 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 4.42 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 7.27 (m, 8 H, *o*-Ar), 7.40 (m, 8 H, *m*-Ar). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 23.4 ($CH(CH_3)_2$), 24.9 ($CH(CH_3)_2$), 48.5 ($CH(CH_3)_2$), 50.0 ($CH(CH_3)_2$), 73.2 (CC_4), 108.1 ($ZnC\equiv C$), 113.9 ($ZnC\equiv C$), 121.0 (*ipso*-Ar), 125.5 (*m*-Ar), 131.6 (*o*-Ar), 133.1 (*p*-Ar), 169.9 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2960, 2952, 2902, 2869, 1555, 1518, 1480, 1462, 1389, 1362, 1306, 1262, 1253, 1203, 1127, 1068, 1006, 936, 894, 865, 821, 788, 668, 523, 468, 441\text{ cm}^{-1}$.



Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CC_6H_4I]_4\}$, **6c.** Eine Lösung von 0.2 g $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ (0.25 mmol) und 0.24 g 4-Ethynyl-1-Iodbenzol (1 mmol) wurden in 20 mL THF gelöst und für 1 d unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum vollständig entfernt und der gelbliche Rückstand in 15 mL Toluol gelöst, filtriert und zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Farblose Kristalle von **6c** wurden innerhalb von 24 h erhalten. Ausbeute: 0.35 g (81%). Schmelzpunkt: >250 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{61}H_{72}N_8Zn_4I_4$ (1686.42 g/mol): H 4.30, C 43.44, N 6.64; gefunden: H 4.17, C 45.67, N 6.42. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 1.42 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.73 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 3.84 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.23 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 6.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 7.15 (m, 8 H, Ar-H), 7.37 (m, 8 H, Ar-H). 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 1.39 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 1.64 (d, 24 H, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.03 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 4.42 (sept, 4 H, $^3J_{HH} = 5.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 7.14 (m, 8 H, Ar-H), 7.61 (m, 8 H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 24.9 ($CH(CH_3)_2$), 48.5 ($CH(CH_3)_2$), 50.0 ($CH(CH_3)_2$), 73.4 (CC_4), 108.1 ($ZnC\equiv C$), 113.9 ($ZnC\equiv C$), 121.0 (*ipso*-Ar), 126.0 (*p*-Ar), 133.2 (*m*-Ar), 137.6 (*o*-Ar), 169.8 (NCN). ATR-IR: $\nu = 2957$, 2933, 2866, 1639, 1559, 1521, 1477, 1386, 1365, 1324, 1306, 1250, 1203, 1127, 1094, 1053, 1003, 894, 865, 815, 788, 662, 594, 523, 470, 444 cm^{-1} .



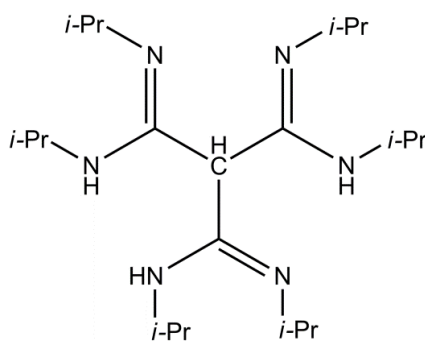
Synthese von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CC_6H_4CH_2Cl]_4\}$, **6d.** Eine Lösung von 0.25 g $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnH]_4\}$ (0.32 mmol) und 0.2 g 4-Ethynylbenzylchlorid (1.3 mmol) in 20 ml THF wurde 12 h refluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, der zurückbleibende gelbliche Feststoff in 15 ml Toluol gelöst und zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Ausbeute: 0.39 g (88%). Schmelzpunkt: $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{65}H_{80}N_8Zn_4Cl_4$ (1376.72 g/mol): H 5.86, C 56.71, N 8.14; gefunden: H 5.65, C 58.56, N 7.89. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.47 (d, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 1.80 (d, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, 24 H, $CH(CH_3)_2$), 3.88 (sept, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 3.98 (s, 8 H, CH_2Cl), 4.27 (sept, $^3J_{HH} = 6.4\text{ Hz}$, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 6.94 (m, 8 H, Ar-H) 7.54 (m, 8 H, Ar-H). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 24.4 ($CH(CH_3)_2$), 24.9 ($CH(CH_3)_2$), 45.9 (CH_2Cl), 48.3 ($CH(CH_3)_2$), 50.1 ($CH(CH_3)_2$), 73.3 (CC_4), 109.5 ($ZnC\equiv C$), 112.7 ($ZnC\equiv C$), 126.7 (*ipso*-Ph), 128.8 (*m*-Ph) 131.9 (*o*-Ph), 136.6 (*p*-Ph), 169.8 (NCN). ATR-IR: $\nu = 3025, 2958, 2925, 2869, 1653, 1624, 1559, 1521, 1503, 1447, 1409, 1368, 1306, 1256, 1209, 1127, 1106, 1021, 823, 791, 738, 712, 670, 614, 532, 511, 455\text{ cm}^{-1}$.

Reaktion von $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CC_6H_4N_3]_4\}$ mit *p*-Diethinylbenzol, **7a.** 0.2 g $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnC\equiv CC_6H_4N_3]_4$ **3d** (0.15 mmol) wurden in 15 mL THF gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 37.5 mg *p*-Diethinylbenzol (0.3 mmol) und 2.2 mg $CuCl(PPh_3)$ (6 μmol) in 10 ml THF langsam hinzutropft. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich **7a** als unlöslicher rot-bräunlicher Feststoff bildete. Dieser wurde von der Mutterlauge abzentrifugiert und dreimal mit 15 mL THF gewaschen. Anschließend erfolgte 24 h Trocknung im Vakuum bei $100\text{ }^\circ\text{C}$. Ausbeute: 0.14 g (60.5%). ^{13}C -CPMAS-NMR (400 MHz, $R_0 = 5000\text{ Hz}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 18.8-28.9 ($CH(CH_3)$), 25 ($(CH_2CH_2)_2O$), 45-50 ($CH(CH_3)$), 68.3 ($(CH_2CH_2)_2O$), 75-84 ($ZnC\equiv C$ & $Zn-C\equiv C$), 116.5 (Ar), 119.8 (Ar), 127.2 (Ar), 135.3 ($NHC=CRN_2$), 146.7 ($NHC=CRN_2$), 169.1 (CN_2). ATR-IR: $\nu = 3498, 3295, 3128, 3103, 2964, 2888, 2126,$

2088, 1643, 1608, 1561, 1490, 1405, 1367, 1293, 1225, 1168, 1094, 1031, 990, 890, 840, 813, 783, 721, 697, 632, 523, 404 cm^{-1} .

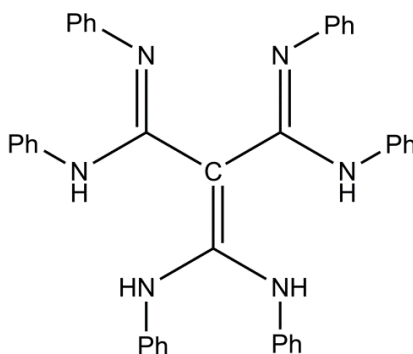
Reaktion von $\{\text{C}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{ZnCl}]_4\}$ mit 1,4-Dilithiobutan, **7b.** 0.3 g **2a** (0.33 mmol) wurden in 15 mL Et_2O gelöst und auf -80°C gekühlt. 0.4 mL einer gekühlten 1.6 M Lösung von Dilithiobutan (0.65 mmol) in Diethylether wurde tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich **7b** in Form eines farblosen unlöslichen Feststoffs bildete. Dieser wurde von der Mutterlauge abzentrifugiert und dreimal mit 15 mL Et_2O gewaschen. Anschließend erfolgte 24 h Trocknung im Vakuum bei 100°C . Ausbeute: 0.18 g (64%). ^{13}C -CPMAS-NMR (400 MHz, $R_0 = 5000$ Hz, 25°C): δ -6.1, -5.8, -2.1, -1.9, -0.6, -0.3, 23.5-26.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 45.5-48.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 72.8 ($\text{C}(\text{CN}_2)_4$), 169.3 (CN_2). XRD (Transmission, 25°C , 2θ -Winkel $[\circ]$): 9.7, 10.2, 12.9, 13.3, 14.1, 14.7, 17.7, 19.5, 21.3, 22.4, 24.6, 27.0, 29.5, 31.6, 33.2, 35.9, 37.8, 39.6, 40.7, 43.5, 45.7, 51.6, 53.3, 58.7, 59.6, 62.5. ATR-IR: $\nu = 2952, 2907, 2878, 2857, 2825, 2778, 1556, 1500, 1450, 1403, 1377, 1356, 1312, 1297, 1259, 1242, 1180, 1153, 1112, 1071, 1056, 1024, 965, 929, 827, 768, 744, 668, 659, 571, 521, 491, 444 \text{ cm}^{-1}$.

4.6 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantrisamidinen



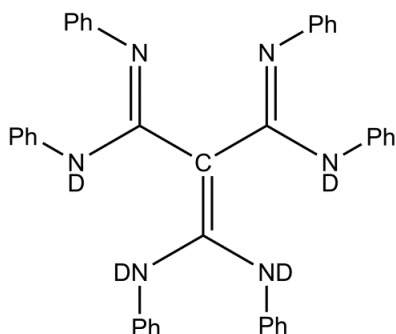
Synthese von $\{\text{HC}[\text{C}(\text{Ni-Pr})\text{NH}(\text{i-Pr})]_3\}$, **8a.** 9 mL einer 2N $\text{HCl}/\text{Et}_2\text{O}$ Lösung wurden unter kontinuierlichem Rühren zu einer Lösung von **1a** (1.5 g, 1.78 mmol) in 20 mL THF getropft, wobei sich unter Gasentwicklung ein gelblicher unlöslicher Festkörper bildete, der durch Dekantieren vom Lösemittel getrennt wurde. Dieser wurde in 20 mL CH_2Cl_2 suspendiert und anschließend mit 20 mL 0.5 M wässriger NaOH versetzt und

bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffes gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen (3 x 20 mL) und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde das verbliebene gelbliche Rohprodukt bei 90 °C sublimiert, wobei **8a** in hoher Reinheit als farbloser Feststoff erhalten wurde. Ausbeute: 0.57 g (80.7%). Smp.: 93 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{N}_6$ ($M = 394.64$ g/mol): H 11.75, C 66.96, N 21.30; gefunden: H 12.04, C 66.68, N 21.09. ^1H -NMR (300 MHz, C_7D_8 , 25 °C): δ 1.01 (d, 18 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.15$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.18 (d, 18 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.15$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (sept, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.15$ Hz, $\text{N-CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.11 (m, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.15$ Hz, $\text{NH-CH}(\text{CH}_3)_2$) 4.63 (d, 3 H, $J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, NH), 5.37 (s, 1 H, CH). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_7D_8 , 80 °C) 22.7 ($\text{NH-CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.2 ($\text{N-CH}(\text{CH}_3)_2$), 41.9 (CH), 42.2 ($\text{N-CH}(\text{CH}_3)_2$), 48.9 ($\text{NH-CH}(\text{CH}_3)_2$), 149.3 (NCN). ATR-IR: ν 3405, 2959, 2924, 2861, 1616, 1588, 1508, 1461, 1439, 1375, 1356, 1299, 1277, 1227, 1166, 1122, 1056, 1008, 976, 897, 863, 821, 799, 745, 685, 612, 533, 486, 463, 422 cm^{-1} .

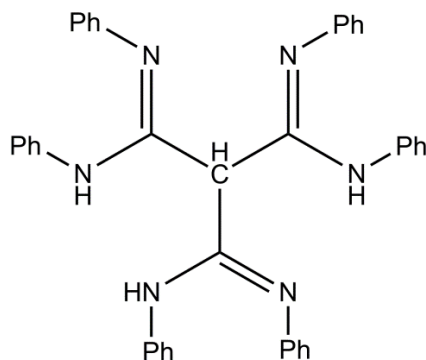


Synthese von $\{[\text{C}(\text{NHPh})\text{NPh}]_2[\text{C}(\text{NHPh})_2]\}$, **8b.** 20 ml H_2O werden portionsweise unter kontinuierlichem Rühren zu einer Suspension von 2 g (1.8 mmol) **1b** in 20 ml Dichlormethan gegeben, wobei eine lebhaft Gasentwicklung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, die organische Phase isoliert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibende gelbliche Rückstand wird in Acetonitril suspendiert und ergibt nach Filtration reines **8b**. Kristalle von **8b** für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer Cyclohexan/Dichlormethan-Lösung durch langsames Verdampfen des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten. Ausbeute: 0.93 g (86.1 %). Smp.: 176 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_6$ ($M = 598.74$ g/mol): H 5.72, C 80.24, N 14.04; gefunden: H 5.86, C 80.11, N 14.19. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 6.77 (m, 12 H, ArH), 6.84 (m, 12 H, ArH), 7.01 (m, 6 H, $p\text{-ArH}$), 9.31 (breit, 4 H, NH). ^{13}C -NMR (75.5 MHz,

C_6D_6 , 25 °C): δ 84.86 ($C=C(NHAr)_2$). 121.08 (*o*-Ar), 122.96 (*p*-Ar), 128.29 (*ipso*-Ar), 129.38 (*m*-Ar), 143.54 ($C(NHAr)_2$), 153.75 ($N=C-NH$). ATR-IR: ν 3373, 3043, 2958, 1641, 1565, 1482, 1406, 1343, 1283, 1245, 1210, 1061, 1020, 919, 881, 792, 748, 688 cm^{-1} .

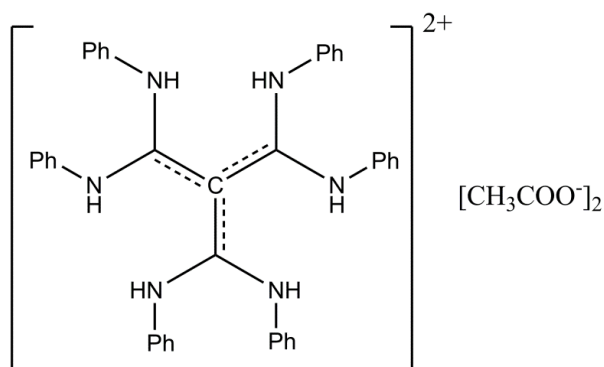


Synthese von $\{C[C(NDPh)NPh]_2[C(NDPh)_2]\}$, **8bD₄.** 0.5 g **8b** (0.8 mmol) wurden mit einem Gemisch von jeweils 5 mL Acetonitril und Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 3 mL D_2O wurde das Reaktionsgemisch 24 h unter Luftausschluß refluxiert. Im Anschluss wurde die organische Phase isoliert, über $MgCl_2$ getrocknet und filtriert. Anschließend wurden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. **8bD₄** wurde in Form eines gelblichen Pulvers erhalten. Ausbeute: 0.46 g (91.6 %). Smp.: 176 °C. $C_{40}H_{30}D_4N_6$ ($M = 602.76\text{ g/mol}$). 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 6.77 (m, 12 H, CH_{arom}), 6.84 (m, 12 H, ArH), 7.01 (m, 6 H, *p*- ArH). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 84.86 ($C=C(NDAr)_2$). 121.08 (*o*-Ar), 122.96 (*p*-Ar), 128.29 (*ipso*-Ar), 129.38 (*m*-Ar), 143.54 ($C(NDAr)_2$), 153.75 ($N=C-ND$). ATR-IR: ν 2952, 2505 (N-D), 1633, 1553, 1495, 1483, 1459, 1383, 1247, 1212, 1068, 1021, 915, 894, 785, 744, 685 cm^{-1} .

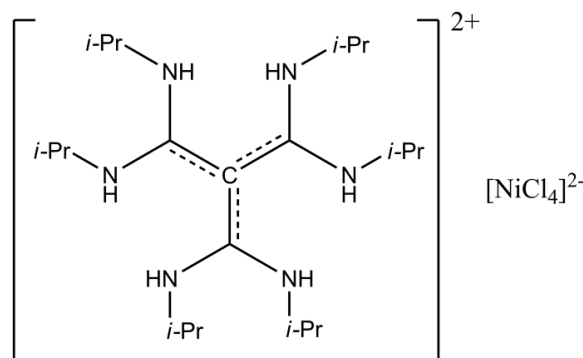


Synthese von $\{HC[C(NPh)NHPh]_3\}$, **8c.** Einkristalle von **8c** wurden durch Umkristallisation von **8b** (1 g, 1.67 mmol) aus Acetonitril bei -10 °C erhalten. Ausbeute: 0.89 g (83.5%). Smp.: 176 °C. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{40}H_{34}N_6 \cdot CH_3CN$ ($M = 639.79\text{ g/mol}$): H 5.83, C 78.85, N 15.33; gefunden: H 5.98, C 78.63, N

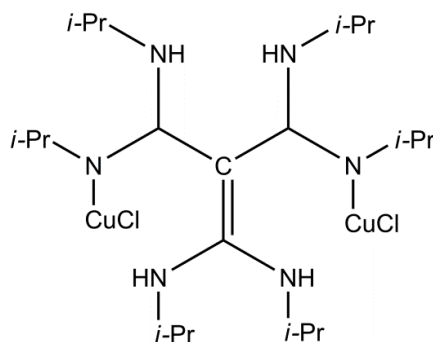
15.45. ^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN , 15 °C): δ 5.37 (s, 1 H, *CH*). 5.70 (m, *ArH*), 5.85 (m, *ArH*), 6.00 (m, 4 H, *ArH*), 7.01 (m, 4 H, *ArH*), 7.08 (m, 4 H, *ArH*), 7.23 (m, 4 H, *ArH*), 7.32 (m, 4 H, *ArH*), 7.39 (m, 4 H, *ArH*), 7.62 (s, 3 H, *NH*), 7.65 (d, *ArH*). ^{13}C -CPMAS-NMR (100.6 MHz, 25 °C): δ 2.69 (CH_3CN). 51.34 (HC), 118.6, 120.8, 121.6, 128.6, 130.1, 139.9, 146.4 (für die Resonanzen von Ar und CH_3CN konnte keine eindeutige Zuordnung erfolgen), 149.64 ($\text{N}=\text{C}-\text{NH}$). ATR-IR: ν 3406, 3056, 3027, 2960, 1642, 1585, 1530, 1477, 1438, 1322, 1244, 1192, 1070, 1026, 803, 748, 702, 689, 606, 503, 479, 453 cm^{-1} .



Synthese von $[\text{C}(\text{C}(\text{HNPh})_2)_3]^{2+}[\text{Ac}^-]_2$, **9a.** 0.25 g (0.4 mmol) **8b** wurden in 15 mL Et_2O suspendiert. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.05 mL (0.87 mmol) Essigsäure in 2 ml Et_2O tropfenweise zugegeben, wobei eine leuchtend gelbe Lösung entstand. Gelbliche Kristalle von **9a** bildeten sich durch langsames Verdampfen des Lösemittels. Ausbeute: 0.23 g (78%). Smp.: 57.4 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_6 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ($M = 718.84 \text{ g/mol}$): H 5.89, C 73.52, N 11.69; gefunden: H 6.11, C 73.21, N 11.81. ^1H -NMR (300 MHz, $\text{THF}-d_8$, 50 °C): δ 1.89 (s, 6 H, CH_3COO^-), 6.13 (breit, 6 H, *NH*), 6.85 (tr, 6 H, *Ar*), 6.88 (d, 12 H, *Ar*), 7.10 (tr, 12 H, *Ar*). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, $\text{thf}-d_8$, 50 °C): δ 20.7 (CH_3COO^-), 122.1 (*o*-*Ar*), 123.5 (*p*-*Ar*), 129.8 (*m*-*Ar*), 144.8 ($\text{C}[\text{C}(\text{HNPh})_2]_3$), 155.0 (*NCN*), 172.3 (CH_3COO^-). ATR-IR: ν 3192, 3031, 2724, 1625, 1596, 1552, 1517, 1492, 1441, 1372, 1346, 1258, 1220, 1074, 1023, 909, 872, 831, 802, 745, 688, 643, 615, 574, 504, 491, 450 cm^{-1} .



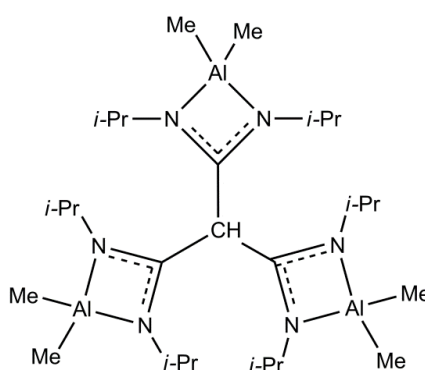
Synthese von $\{[C(C(NH\text{-}i\text{-}Pr)_2)_3]^{2+}[NiCl_4]^{2-}\}$, **9b.** 0.25 g (0.6 mmol) **8a** und 0.30 g (1.3 mmol) Nickel(II)-chlorid-hexahydrat wurden in ein Schlenkrohr eingewogen und in 20 ml Acetonitril suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h refluxiert, wobei sich die Lösung blau verfärbte. Nach Abtrennung aller festen Bestandteile durch Filtration und Lagerung des Filtrats bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden blaue Kristalle von **9b** innerhalb von 2 d erhalten. Ausbeute: 0.21 g (55%). Smp.: $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{22}H_{48}N_6Cl_4Ni$ ($M = 597.16\text{ g/mol}$): H 8.10, C 44.25, N 14.07; gefunden: H 7.86, C 45.49, N 13.89. Auskristallisiertes **9b** ist absolut unlöslich, weshalb keine Lösungs-NMR-Daten gemessen werden konnten. ATR-IR: ν 3302, 3252, 2966, 2931, 2872, 1642, 1574, 1551, 1521, 1459, 1386, 1386, 1365, 1306, 1259, 1121, 1091, 1009, 979, 870, 797, 674, 618, 559 cm^{-1} .



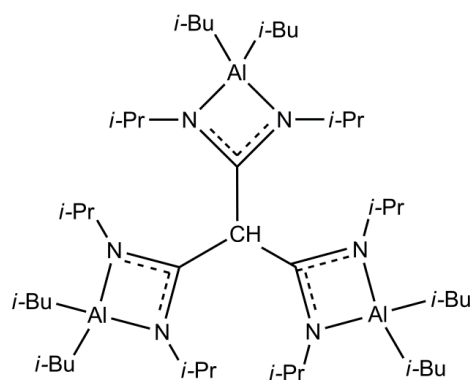
Synthese von $\{[C(C(HNi\text{-}Pr)_2)(C[N(CuCl)i\text{-}Pr)NH\text{-}i\text{-}Pr]_2]\}$, **10.** 0.25 g von **8a** (0.6 mmol) und 0.12 g (1.3 mmol) Kupfer(I)-chlorid wurden in ein Schlenkrohr eingewogen und in 20 mL THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Die resultierende gelbe Lösung wurde zur Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Gelbliche Kristalle von **10** bildeten sich innerhalb von 5 d. Ausbeute: 0.27 g (74%). Smp.: $117\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{22}H_{46}N_6Cl_2Cu_2$ ($M = 592.64\text{ g/mol}$): H 7.82, C 44.59, N 14.18; gefunden: H 7.63, C 44.83, N 13.89. ^1H -NMR (300 MHz, thf-d_8 ,

25 °C): δ 1.08-1.35 (breit, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.6-5.4 (breit, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, THF-d_8 , 25 °C): δ 19-23 ((breit, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)), 42-48 (breit, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 84-86 (breit, $\text{C}(\text{CN}_2)_3$), 157-162 (breit, NCN). ATR-IR: ν 3447, 3371, 3328, 3302, 2957, 2922, 2866, 1630, 1562, 1459, 1418, 1383, 1362, 1309, 1297, 1221, 1165, 1124, 1068, 971, 926, 877, 767, 735, 667, 617, 570 cm^{-1} .

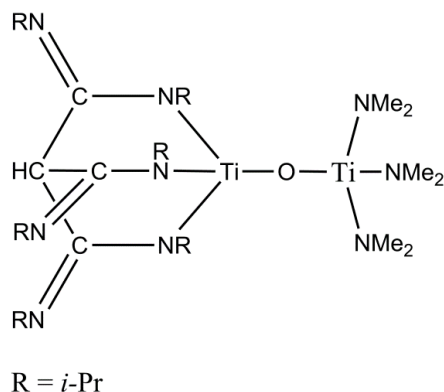
4.7 Mehrkernige Metallkomplexe der Methantrisamidinate



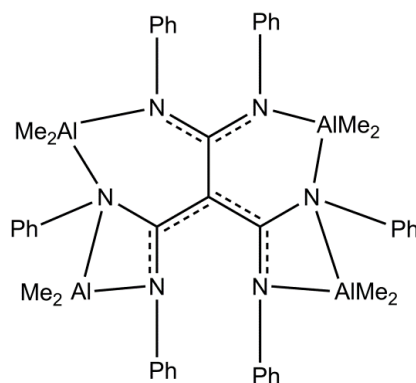
Synthese von $\{\text{HC}[\text{C}(\text{Ni-Pr})_2\text{AlMe}_2]_3\}$, **11a.** 0.25 g von **8a** (0.63 mmol) werden in 15 mL *n*-Hexan gelöst. Eine Lösung von 0.19 ml (1.97 mmol) AlMe_3 in 10 mL *n*-Hexan wird unter kontinuierlichem Rühren langsam bei Raumtemperatur hinzuge tropft, wobei es zu einer lebhaften Gasentwicklung kommt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde ein geringer Anteil eines gelblichen Feststoffes abfiltriert und das Filtrat zur Kristallisation bei -30 °C gelagert. Farblose Kristalle von **11a** bildeten sich nach 5 d. Ausbeute: 0.30 g (84.3%). Smp.: 190.5 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{61}\text{Al}_3\text{N}_6$ (562.77 g/mol): H 10.92, C 59.76, N 14.93; gefunden: H 11.13, C 59.45, N 15.13. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -0.36 (s, 18 H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (d, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, $\text{CH}(\text{C}^a\text{H}_3)\text{C}^b\text{H}_3$), 1.00 (d, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, $\text{CH}(\text{C}^b\text{H}_3)\text{C}^a\text{H}_3$), 1.06 (d, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, $\text{CH}(\text{C}^c\text{H}_3)\text{C}^d\text{H}_3$), 1.12 (d, 9 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, $\text{CH}(\text{C}^d\text{H}_3)\text{C}^c\text{H}_3$), 3.38 (sept, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.88 (sept, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.28$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.95 (s, 1 H, CH). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -9.8 (Al-CH_3), 24.4 (CH_3), 24.9 (CH_3), 25.08 (CH_3), 25.56 (CH_3), 39.38 (CH), 45.34 ($\text{CH}(\text{CH}_3)$), 45.56 ($\text{CH}(\text{CH}_3)$), 163.67 (NCN). ATR-IR: ν 2963, 2925, 2887, 2866, 1609, 1586, 1488, 1461, 1433, 1382, 1364, 1342, 1258, 1236, 1185, 1147, 1118, 1026, 959, 921, 876, 759, 717, 674, 587 cm^{-1} .



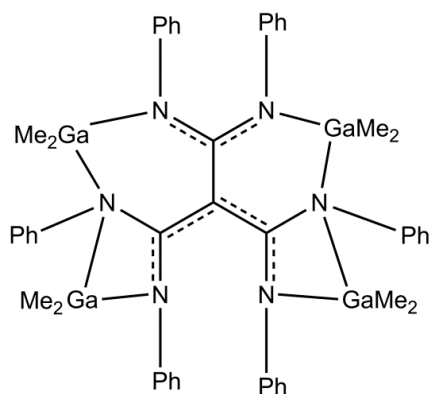
Synthese von $\{HC[C(Ni-Pr)_2Al(i-Bu)_2]_3\}$, 11b. 0.25 g von **8a** (0.63 mmol) wurden in 15 mL *n*-Hexan gelöst. Eine Lösung von 0.27 g (1.9 mmol) *i*-Bu₂AlH in 5 mL *n*-Hexan wurde unter stetigem Rühren langsam bei Raumtemperatur zugetropft, wobei eine lebhaft Gasentwicklung auftrat. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Filtrat zur Kristallisation bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Ausbeute: 0.46 g (89.1%). Smp.: $223\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₆H₉₇Al₃N₆ (815.25 g/mol): H 11.99, C 67.77, N 10.31; gefunden: H 12.14, C 67.39, N 10.47. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ -0.045 (d, 12 H, $^3J_{HH} = 6.8\text{ Hz}$, AlCH₂), 0.83-0.87 (m, 36 H, CH₂CHMe₂), 0.98 (d, 9 H, $^3J_{HH} = 6.3\text{ Hz}$, CH(C^aH₃)C^bH₃), 1.03 (d, 9 H, $^3J_{HH} = 6.3\text{ Hz}$, CH(C^bH₃)C^aH₃), 1.05 (d, 9 H, $^3J_{HH} = 6.3\text{ Hz}$, CH(C^cH₃)C^dH₃), 1.07 (d, 9 H, $^3J_{HH} = 6.3\text{ Hz}$, CH(C^dH₃)C^cH₃), 1.79 (m, 6 H, CH₂CH(CH₃)₂), 3.28 (sep, 3 H, $J_{HH} = 6.3\text{ Hz}$, NCH(CH₃)₂), 3.73 (sep, 3 H, $J_{HH} = 6.3\text{ Hz}$, NCH(CH₃)₂), 4.73 (s, 1 H, CH). ¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ 22.7 (AlCH₂), 23.4 (AlCH₂), 24.6 (NCHMe₂), 25.2 (NCHMe₂), 25.3 (NCHMe₂), 26.0 (NCHMe₂), 26.8 (CH₂CHMe₂), 27.0 (CH₂CHMe₂), 28.8 (CH₂CH(CH₃)Me), 29.0 (CH₂CH(CH₃)Me), 29.1 (CH₂CH(CH₃)Me), 40.16 (CH), 45.44 (NCHMe₂), 164.36 (NCN). ATR-IR: ν 2945, 2860, 1464, 1486, 1429, 1381, 1343, 1315, 1258, 1233, 1172, 1146, 1119, 1059, 1008, 959, 922, 833, 808, 705, 669, 645, 627, 599, 573, 504, 442, 404 cm⁻¹.



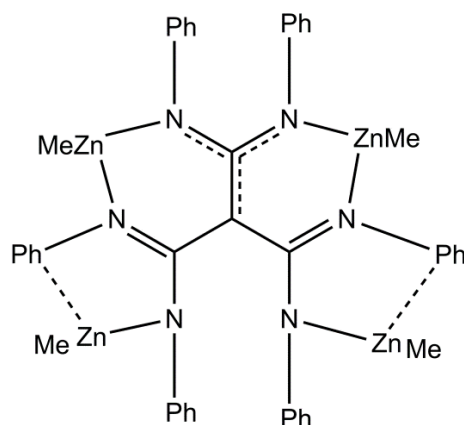
Synthese von $\{CH(CNi\text{-}Pr)Ni\text{-}Pr\}_3Ti(\mu\text{-}O)Ti(NMe_2)_3$, **12.** 0.2 g **8a** (0.5 mmol) wurden in 15 mL Toluol gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter kontinuierlichem Rühren wurde eine Lösung von 0.34 g (1.5 mmol) $Ti(NMe_2)_4$ in 5 mL Toluol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 24 h langsam auf Raumtemperatur gebracht und anschließend eine weitere Stunde auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Während der Reaktion gebildetes unlösliches Präzipitat wurde abfiltriert und die resultierende bräunliche Lösung zur Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Gelbliche Kristalle von **12** bildeten sich nach drei Wochen. Ausbeute: 0.16 g (51.7%). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{28}H_{61}N_9OTi_2$ (635.58 g/mol): H 9.67, C 52.91, N 19.83; gefunden: H 10.32, C 54.63, N 18.37. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1.36 (d, 18 H, $^3J_{HH} = 6.7\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 1.39 (d, 18 H, $^3J_{HH} = 6.1\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 3.03 (s, 18 H, $N(CH_3)_2$), 3.11 (s, 1 H, CH), 4.30 (sep, 3 H, $^3J_{HH} = 6.1\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$), 4.68 (sep, 3 H, $^3J_{HH} = 6.7\text{ Hz}$, $CH(CH_3)_2$). ^{13}C -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 25.6 ($CH(CH_3)_2$), 25.8 ($CH(CH_3)_2$), 35.9 (CH), 44.0 ($N(CH_3)_2$), 47.1 ($CH(CH_3)_2$), 49.8 ($CH(CH_3)_2$), 153.5 (NCN). ATR-IR: ν 2960, 2924, 2853, 2817, 2772, 1631, 1599, 1569, 1463, 1447, 1417, 1373, 1355, 1302, 1276, 1252, 1193, 1151, 1135, 1114, 1053, 998, 981, 939, 888, 871, 841, 822, 809, 767, 722, 682, 649, 597, 559, 541, 494, 435, 387 cm^{-1} .



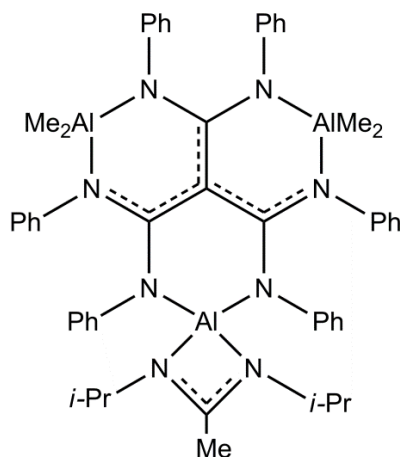
Synthese von $\{C[C(NPh)_2]_3[AlMe_2]_4\}$, **13a.** 0.25 g $AlMe_3$ (3.43 mmol) wurden zu einer Lösung von 0.5 g **8b** (0.84 mmol) in 15 mL Toluol gegeben, wobei eine lebhaft Gasentwicklung unter Bildung einer bräunlichen Lösung auftrat. Diese Lösung wurde weitere 24 h bei 100 °C in einer geschlossenen Glasampulle gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein gelblicher Feststoff zurückblieb. Dieser wurde mit 15 mL *n*-Hexan suspendiert und ergab nach Filtration **13a** in Form eines blass gelblichen Präzipitats. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer toluolischen Lösung bei –30 °C erhalten. Ausbeute: 0.63 g (92.3%). Smp.: 132.5 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{48}H_{54}N_6Al_4$ (822.91 g/mol): H 6.61, C 70.06, N 10.21; gefunden: H 6.75, C 69.59, N 10.38. 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ –1.37 (s, 6 H, AlC^aH_3), –0.88 (s, 6 H, AlC^bH_3), –0.65 (s, 6 H, AlC^cH_3), –0.49 (s, 6 H, AlC^dH_3), 5.21 (m, 2 H, *ArH*), 6.34 (m, 2 H, *ArH*), 6.54 (m, 2 H, *ArH*), 6.59 (m, 6 H, *ArH*), 6.77 (m, 2 H, *ArH*), 7.02 (m, 6 H, *ArH*), 7.32 (m, 2 H, *ArH*), 7.55 (m, 8 H, *ArH*). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ –10.0 (AlC^cH_3), –8.9 (AlC^dH_3), –8.7 (AlC^bH_3), –7.8 (AlC^aH_3), 97.2 (C), 121.7 (Ar), 123.2 (Ar), 124.5 (Ar), 125.0 (Ar), 125.8 (Ar), 126.1 (Ar), 128.0 (Ar), 128.1 (Ar), 128.5 (Ar), 129.0 (Ar), 129.6 (Ar), 139.9 (*ipso*-Ar), 143.5 (*ipso*-Ar), 143.9 (*ipso*-Ar), 160.8 (NCN), 161.9 (AlNCNAl). ATR-IR: ν 2962, 2930, 2873, 1588, 1549, 1510, 1456, 1392, 1371, 1257, 1235, 1068, 1011, 864, 793, 700, 661, 522, 450 cm^{-1} .



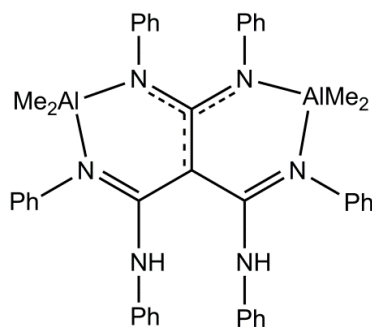
Synthese von $\{C[C(NPh)_2]_3[GaMe_2]_4\}$, **13b.** 0.57 g $GaMe_3$ (5 mmol) wurden zu einer Lösung von 0.5 g **8b** (0.84 mmol) in 15 mL Toluol gegeben, wobei eine lebhaft Gasentwicklung unter Bildung einer bräunlichen Lösung auftrat. Diese Lösung wurde 7 d bei 100 °C im Überdruckreaktor gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein gelblicher Feststoff zurückblieb. Dieser wurde mit 15 mL *n*-Hexan suspendiert und ergab nach Filtration **13b** in Form eines blass gelblichen Präzipitats. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer toluolischen Lösung bei –30 °C erhalten. Ausbeute: 0.5 g (58.7%). Smp.: 223 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{48}H_{54}N_6Ga_4$ (993.87 g/mol): H 5.48, C 58.01, N 8.46; gefunden: H 6.11, C 59.23, N 8.15. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –0.65 (s, 6 H, GaC^aH_3), –0.15 (s, 6 H, GaC^bH_3), 0.01 (s, 6 H, GaC^cH_3), 0.37 (s, 6 H, GaC^dH_3), 5.52 (m, 2 H, *ArH*), 6.37 (m, 2 H, *ArH*), 6.56 (m, 2 H, *ArH*), 6.72 (m, 6 H, *ArH*), 6.82 (m, 2 H, *ArH*), 7.02 (m, 6 H, *ArH*), 7.30 (m, 2 H, *ArH*), 7.63 (m, 8 H, *ArH*). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –10.0 (GaC^cH_3), –8.9 (GaC^dH_3), –8.7 (GaC^bH_3), –7.8 (GaC^aH_3), 97.2 (C), 121.7 (Ar), 123.2 (Ar), 124.5 (Ar), 125.0 (Ar), 125.8 (Ar), 126.1 (Ar), 128.0 (Ar), 128.1 (Ar), 128.5 (Ar), 129.0 (Ar), 129.6 (Ar), 139.9 (*ipso*-Ar), 143.5 (*ipso*-Ar), 143.9 (*ipso*-Ar), 160.8 (NCN), 161.9 ($GaNCNGa$). ATR-IR: ν 3058, 3022, 2952, 1592, 1521, 1483, 1421, 1347, 1280, 1233, 1197, 1074, 1027, 1012, 941, 924, 750, 729, 691, 579, 538, 509, 426 cm^{-1} .



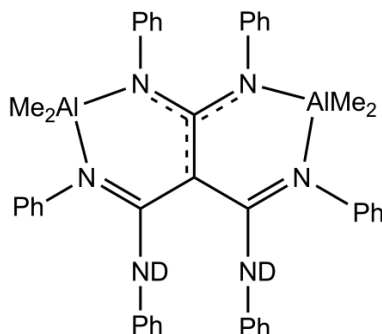
Synthese von $\{C[C(NPh)_2]_3[ZnMe]_4\}$, **13c.** 1.88 mL einer 1.2 molaren toluolischen $ZnMe_2$ -Lösung (2.2 mmol) wurden zu einer Lösung von 0.3 g **8b** (0.5 mmol) in 15 mL Toluol gegeben, wobei eine lebhaft Gasentwicklung unter Bildung einer gelblichen Lösung auftrat. Diese Lösung wurde 3 d bei 110 °C im Überdruckreaktor gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, wobei ein gelblicher Feststoff zurückblieb. Dieser wurde mit 15 mL *n*-Hexan suspendiert und ergab nach Filtration **13b** in Form eines gelblichen Feststoffs. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer toluolischen Lösung bei –30 °C erhalten. Ausbeute: 0.35 g (76.5%). Smp.: 137.5 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{44}H_{42}N_6Zn_4$ (916.36 g/mol): H 4.62, C 57.67, N 9.17; gefunden: H 5.13, C 59.12, N 8.89. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –0.98 (s, 6 H, $ZnCH_3$), –0.18 (s, 6 H, $ZnCH_3$), 6.61 (m, 4 H, *ArH*), 6.80 (m, 4 H, *ArH*), 6.89 (m, 4 H, *ArH*), 7.00 (m, 14 H, *ArH*), 7.24 (m, 4 H, *ArH*). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –14.8 (ZnC^aH_3), –13.0 (ZnC^bH_3), 87.1 (C), 121.0 (Ar), 121.3 (Ar), 123.7 (Ar), 124.4 (Ar), 125.6 (Ar), 128.6 (Ar), 130.4 (Ar), 132.2 (Ar), 145.7 (*ipso*-Ar), 150.0 (*ipso*-Ar), 151.4 (*ipso*-Ar), 165.7 (NCNZn), 170.7 (ZnNCNZn). ATR-IR: ν 3055, 3022, 2955, 2896, 1589, 1542, 1477, 1453, 1436, 1377, 1324, 1268, 1233, 1168, 1074, 1024, 941, 897, 868, 747, 688, 644, 585, 568, 538, 512, 494 cm^{-1} .



Synthese von $\{C[C(NPh)_2][AlMe_2]_2[MeC(Ni-Pr)_2Al]\}$, **14.** 0.5 g **13a** (3.43 mmol) wurden in ein Schlenkgefäß eingewogen und in 4 mL N,N'-Diisopropylcarbodiimid (26 mmol) gelöst. Dieses Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbliche Feststoff in 10 mL Toluol gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat anschließend zur Kristallisation bei –30 °C gelagert. Gelbliche Kristalle von **14** bildeten sich innerhalb von 2 d. Ausbeute: 0.46 g (86.3%). Smp.: 187.3 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{52}H_{59}N_8Al_3$ (877.02 g/mol): H 6.78, C 71.21, N 12.78; gefunden: H 6.41, C 72.24, N 12.32. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –0.34 (s, 12 H, $AlCH_3$), 0.66 (d, 12 H, J, $CH(CH_3)_2$), 1.12 (s, 3 H, CH_3CN_2), 2.74 (sept, 2 H, $CH(CH_3)_2$), 6.64 (m, 2 H, ArH), 6.73 (m, 2 H, ArH), 6.79 (m, 2 H, ArH), 6.81 (m, 6 H, ArH), 7.00 (m, 2 H, ArH), 7.11 (m, 6 H, ArH). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –10.3 ($AlCH_3$), 11.4 (CH_3), 24.1 ($CH(CH_3)_2$), 45.1 ($CH(CH_3)_2$), 104.3 (C), 121.9 (Ph), 122.2 (Ph), 123.7 (Ph), 124.4 (Ph), 126.5 (Ph), 127.3 (Ph), 127.9 (Ph), 128.9 (Ph), 145.6 (*ipso*-Ar), 148.7 (*ipso*-Ar), 149.3 (*ipso*-Ar), 169.3 (NCN), 174.9 ($AlN=CNAl$), 180.4 ($AlNCNAl$). ATR-IR: ν 3058, 3022, 2955, 2916, 2875, 2810, 1589, 1474, 1444, 1339, 1327, 1253, 1218, 1180, 1082, 1024, 974, 915, 879, 841, 773, 741, 688, 664, 591, 561, 532, 506, 470, 432 cm^{-1} .

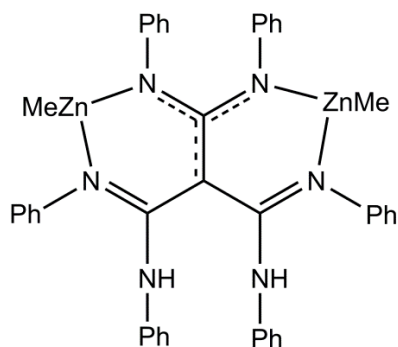


Synthese von $\{[C(C(NPh)NHPPh)_2][C(N(Ph)AlMe_2)_2]\}$, **15a.** 0.5 g **8b** (0.8 mmol) wurden in 15 mL Toluol gelöst und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter kontinuierlichem Rühren wurden 1.67 mL einer 2 M toluolischen $AlMe_3$ -Lösung (1.6 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 24 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbliche Feststoff mit 10 mL *n*-Hexan versetzt und die entstandene Suspension filtriert. Bei dem dabei erhaltenen Filterkuchen handelt es sich um reines **15a**. Ausbeute: 0.50 g (84.7%). Smp.: $125.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $C_{44}H_{44}N_6Al_2$ (710.82 g/mol): H 6.24, C 74.35, N 11.82; gefunden: H 5.95, C 73.98, N 11.62. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -0.99 (s, 6 H, AlC^aH_3), 0.14 (s, 6 H, AlC^bH_3), 5.41 (s, 2 H, NH), 6.58 (m, 4 H, Ph), 6.77 (m, 4 H, Ph), 6.92 (m, 9 H, Ph), 7.19 (m, 4 H, Ph), 7.49 (m, 9 H, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ -9.7 ($AlCH_3$), -7.5 ($AlCH_3$), 82.6 (C), 120.9 (Ar), 122.7 (Ar), 126.6 (Ar), 129.6 (Ar), 130.0 (Ar), 139.2 (*ipso*-Ar), 142.9 (*ipso*-Ar), 148.8 (*ipso*-Ar), 160.8 (NCN), 170.4 (AlNCNAl). ATR-IR: ν 3370 (N-H), 3055, 3022, 2922, 2884, 1592, 1539, 1483, 1459, 1406, 1368, 1333, 1256, 1230, 1180, 1068, 1024, 953, 906, 747, 688, 662, 565, 506, 456 cm^{-1} .

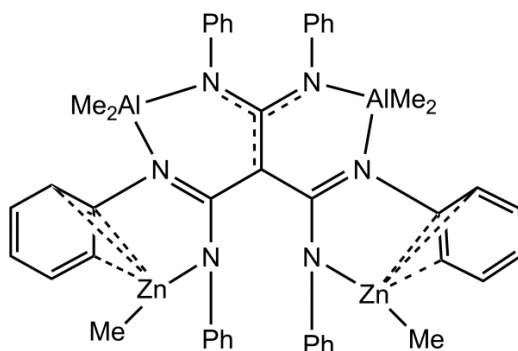


Synthese von $\{[C(C(NPh)NDPh)_2][C(N(Ph)AlMe_2)_2]\}$, **15aD₂.** Die Darstellung erfolgt analog zu **15a** ausgehend von 0.5 g **8bD₄** (0.8 mmol). Ausbeute: 0.53 g (89.6%). Smp.: $125.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung). $C_{44}H_{42}D_2N_6Al_2$ (712.84 g/mol). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 ,

25 °C): δ -0.99 (s, 6 H, AlC^aH_3), 0.14 (s, 6 H, AlC^bH_3), 6.58 (m, 4 H, Ph), 6.77 (m, 4 H, Ph), 6.92 (m, 9 H, Ph), 7.19 (m, 4 H, Ph), 7.49 (m, 9 H, Ph). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -9.7 (AlCH_3), -7.5 (AlCH_3), 82.6 (C), 120.9 (Ar), 122.7 (Ar), 126.6 (Ar), 129.6 (Ar), 130.0 (Ar), 139.2 (*ipso*-Ar), 142.9 (*ipso*-Ar), 148.8 (*ipso*-Ar), 160.8 (NCN), 170.4 (AlNCNAl). ATR-IR: ν 3055, 3022, 2922, 2884, 2502 (N-D), 1592, 1539, 1483, 1459, 1406, 1368, 1333, 1256, 1230, 1180, 1068, 1024, 953, 906, 747, 688, 662, 565, 506, 456 cm^{-1} .



Synthese von $\{\text{C}[\text{C}(\text{NPh})\text{NHPh}]_2[\text{C}(\text{N}(\text{Ph})\text{ZnMe})_2]\}$, **15b.** 0.5 g **8b** (0.8 mmol) wurden in 15 mL Toluol gelöst und auf -80 °C gekühlt. Unter kontinuierlichem Rühren wurden 1.4 mL einer 1.2 M toluolischen ZnMe_2 -Lösung (1.6 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 24 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende gelbliche Feststoff mit 10 mL *n*-Hexan versetzt und die entstandene Suspension filtriert. Bei dem dabei erhaltenen gelblichen Filterkuchen handelt es sich um reines **15b**. Ausbeute: 0.56 g (89.3%). Smp.: 132.5 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{Zn}_2$ (757.55 g/mol): H 5.06, C 66.59, N 11.09; gefunden: H 4.87, C 66.84, N 10.75. ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -0.20 (s, 6 H, ZnCH_3), 5.34 (s, 2 H, NH), 6.62 (m, 12 H, ArH), 6.76 (m, 12 H, ArH), 6.96 (m, 3 H, ArH), 7.18 (m, 3 H, ArH). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ -13.6 (ZnCH_3), 82.1 (C) 121.4 (Ar), 122.4 (Ar), 123.5 (Ar), 124.2 (Ar), 124.5 (Ar), 124.6 (Ar), 128.7 (Ar), 129.6 (Ar), 129.9 (Ar), 141.3 (*ipso*-Ar), 146.2 (*ipso*-Ar), 149.5 (*ipso*-Ar), 161.5 (NCN), 164.3 (ZnNCNZn). ATR-IR: ν 3375, 3055, 3025, 2960, 2896, 2831, 1586, 1530, 1480, 1397, 1341, 1256, 1233, 1171, 1071, 1021, 929, 865, 791, 688, 656, 541, 503, 485 cm^{-1} .



Synthese von $\{C[C(NPh)_2][AlMe_2]_2[ZnMe]_2\}$ 16. 0.3 g **15a** (0.4 mmol) wurden in 10 mL Toluol gelöst und mit 1 mL einer 1.2 M $ZnMe_2$ -Lösung (1.2 mmol) bei Raumtemperatur versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 d im Überdruckreaktor bei 110 °C gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der verbleibende gelbliche Feststoff mit 10 mL *n*-Hexan versetzt und die entstandene Suspension filtriert. Bei dem resultierenden Filterkuchen handelt es sich um reines **16**. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer toluolischen Lösung bei –30 °C innerhalb von 4 d erhalten. Ausbeute: 0.27 g (73.6%). Smp.: 220 °C (Zersetzung). Elementaranalyse berechnet (%) für $C_{46}H_{48}Al_2N_6Zn_2$ (869.64 g/mol): H 5.56, C 63.53, N 9.66; gefunden: H 5.91, C 64.54, N 8.83. 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –1.12 (s, 6 H, ZnC^aH_3), –1.11 (s, 6 H, AlC^bH_3), 0.13 (s, 6 H, AlC^cH_3), 6.35 (m, 6 H, ArH), 6.61 (m, 3 H, ArH), 6.75 (m, 3 H, ArH), 6.88 (m, 3 H, ArH), 7.02 (m, 6 H, ArH), 7.11 (m, 3 H, ArH), 7.32 (m, 6 H, ArH). 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ –1.82 (s, 6 H, AlC^aH_3), –1.11 (s, 6 H, ZnC^bH_3), –0.46 (s, 6 H, AlC^cH_3), 6.33 (m, 2 H, ArH), 6.68 (m, 4 H, ArH), 7.07 (m, 4 H, ArH), 7.15 (m, 6 H, ArH), 7.26 (m, 4 H, ArH), 7.41 (m, 10 H, ArH). ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ –14.8 ($ZnCH_3$), –9.8 ($AlCH_3$), –6.4 ($AlCH_3$), 88.8 (C), 122.0 (Ar), 122.2 (Ar), 125.6 (Ar), 126.5 (Ar), 128.2 (Ar), 128.5 (Ar), 129.3 (Ar), 130.5 (Ar), 132.6 (Ar), 133.3 (Ar), 142.8 (*ipso*-Ar), 149.1 (*ipso*-Ar), 149.5 (*ipso*-Ar), 169.5 ($ZnNCN$), 171.6 ($AlNCNAl$). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ –14.6 ($ZnCH_3$), –10.5 ($AlCH_3$), –7.3 ($AlCH_3$), 115.4 (C), 121.4 (Ar), 122.4 (Ar), 127.0 (Ar), 127.8 (Ar), 128.5 (Ar), 128.8 (Ar), 130.7 (Ar), 132.7 (Ar), 133.7 (Ar), 142.7 (*ipso*-Ar), 149.1 (*ipso*-Ar), 149.6 (*ipso*-Ar), 168.7 ($ZnNCN$), 169.7 ($AlNCNAl$). ATR-IR: ν 3055, 3019, 2916, 2878, 2813, 1589, 1545, 1486, 1450, 1433, 1397, 1336, 1262, 1233, 1177, 1088, 1068, 1024, 962, 909, 756, 729, 688, 638, 664, 561, 514, 497, 435 cm^{-1} .

Literaturverzeichnis

- [1] a) G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6784–6806. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618–6639. b) M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2010**, 47, 141–163. c) X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1721–1735.
- [2] B. G. Hashiguchi, S. M. Bischof, M. M. Konnick, R. A. Periana, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 885–898.
- [3] a) A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 349–384. b) T. Matsugi, T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1264–1277.
- [4] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91–141.
- [5] a) V. C. Gibson, J. A. Segal, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7120–7121. b) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222–224. c) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 570–578. d) J. Chai, H. Zhu, H. W. Roesky, C. He, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **2004**, 23, 3284–3289. e) L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031–3066.
- [6] L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2682–2685. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2642–2645.
- [7] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2253–2268.
- [8] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 219–300.
- [9] a) Y.-C. Tsai, C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, G.-H. Lee, Y. Wang, T.-S. Kuo, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7360–7363. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7250–7253.
- [10] a) A. Noor, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7356–7359. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7246–7249.
- [11] a) C.-W. Hsu, J.-S. K. Yu, C.-H. Yen, G.-H. Lee, Y. Wang, Y.-C. Tsai, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10081–10084. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9933–9936.
- [12] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1997**, 16, 5183–5194.
- [13] C. N. Rowley, G. A. DiLabio, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1983–1991.
- [14] J. Baldamus, C. Berghof, M. L. Cole, D. J. Evans, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2802–2804.
- [15] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, D. Rathmann, A. Stasch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 2497–2499.
- [16] G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, R. P. Rose, A. Stasch, *New J. Chem.* **2009**, 33, 64–75.
- [17] D. Heitmann, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 1877–1882.
- [18] S. Schmidt, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Organometallics* **2010**, 29, 6097–6103.

- [19] E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, 54, 12985–13011.
- [20] a) A. C. Rosenzweig, C. A. Frederick, S. J. Lippard, R. Nordlund, *Nature* **1993**, 366, 537–543. b) R. E. Stenkamp, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 715–726. c) E. Jabri, M. Carr, R. Hausinger, P. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998–1004. d) N. Strater, T. Klabunde, P. Tucker, H. Witzel, B. Krebs, *Science* **1995**, 268, 1489–1492. e) Z. F. Kanyo, L. R. Scolnick, D. E. Ash, D. W. Christianson, *Nature* **1996**, 383, 554–557.
- [21] a) B. M. Trost, H. Ito, E. R. Silcoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3367–3368. b) S. Matsunaga, T. Yoshida, H. Morimoto, N. Kumagai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8777–8785.
- [22] B. M. Trost, A. Fettes, B. T. Shireman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2660–2661.
- [23] a) L. Li, M. V. Metz, H. Li, M.-C. Chen, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12725–12741. b) H. Li, L. Li, T. J. Marks, L. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10788–10789. c) N. Guo, L. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6542–6543.
- [24] H. Li, L. Li, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5045–5048. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4937–4940.
- [25] D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, 27, 6178–6187.
- [26] R. A. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, 29, 141–152.
- [27] H. Beinert, R. H. Holm, E. Münck, *Science* **1997**, 277, 653–659.
- [28] M. Münch, U. Flörke, M. Bolte, S. Schulz, D. Gudat, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1535–1537. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1512–1514.
- [29] S. Schmidt, B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4464–4470.
- [30] S. Schmidt, S. Gondzik, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2009**, 28, 4371–4376.
- [31] F. T. Edelmann; **2008**: *Chapter 3 Advances in the Coordination Chemistry of Amidinate and Guanidinate Ligands*. In: *Advances in Organometallic Chemistry*: Elsevier, 183–352.
- [32] S. Schulz, M. Münch, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2221–2225.
- [33] Schmidt, Sarah: *Organozinkchemie - Von der Aktivierung kleiner Moleküle zu Mehrkernkomplexen*. (Diss. Universität Duisburg-Essen; **2011**, 35–38.
- [34] M. P. Coles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [35] D. Balboni, I. Camurati, A. C. Ingurgio, F. F. Guidotti, L. Resconi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 2–10.
- [36] a) S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5320–5374. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5188–5240.
- [37] Elschenbroich, Christoph: *Organometallchemie*, 6. Aufl. Teubner; **2008**.
- [38] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018–11019.

- [39] M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2000**, 2007–2008.
- [40] a) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, 39, 3861–3869. b) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8404–8406.
- [41] M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4071–4073.
- [42] a) I. Krossing, A. Reisinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1979–1989. b) I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [43] K. Feghali, D. J. Harding, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *Organometallics* **2002**, 21, 968–976.
- [44] M. V. Gaudet, J. Zawarotko, T. S. Cameron, A. Linden, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367, 267–273.
- [45] F. H. Allen, *Acta Cryst., Sect. B* **2002**, B58, 380–388.
- [46] S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, D. Bläser, U. Westphal, R. Boese, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7226–7228.
- [47] S. Schulz, J. Spielmann, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2676–2678.
- [48] a) Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 290–291. b) M. Uchiyama, S. Furumoto, M. Saito, Y. Kondo, T. Sakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11425–11433.
- [49] H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118–1119.
- [50] J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455–3456.
- [51] S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1397–1400.
- [52] W. Marciniak, K. Merz, M. Moreno, M. Driess, *Organometallics* **2006**, 25, 4931–4933.
- [53] A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, 14, 274–288.
- [54] M. Krieger, R. O. Gould, B. Neumüller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1434–1442.
- [55] H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, B. M. Doughan, M. M. Haley, *Chem. Commun.* **1997**, 1703–1704.
- [56] J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Uson, H. G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2156–2162.
- [57] W. Clegg, J. García-Álvarez, P. García-Álvarez, D. V. Graham, R. W. Harrington, E. Hevia, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, L. Russo, *Organometallics* **2008**, 27, 2654–2663.
- [58] R. K. McMullan, A. Kvik, P. Popelier, *Acta Cryst., Sect. B* **1992**, B48, 726–731.

- [59] a) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3653–3667. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354–357. b) D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4201–4209.
- [60] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, 42, 12–19.
- [61] a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191–214. b) D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 222–235. c) C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, 34, 2366. d) M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1196–1231.
- [62] O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, *Nature* **1999**, 402, 276–279.
- [63] B. Civalieri, F. Napoli, Y. Noel, C. Roetti, R. Dovesi, *Cryst. Eng. Comm.* **2006**, 8, 364–371.
- [64] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952–3015.
- [65] a) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4018–4022. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3928–3932. b) P. Wu, M. Malkoch, J. N. Hunt, R. Vestberg, E. Kaltgrad, M. G. Finn, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, C. J. Hawker, *Chem. Commun.* **2005**, 5775–5777.
- [66] T. Gadzikwa, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13613–13615.
- [67] Y. Wang, D. Wang, C. Xu, R. Wang, J. Han, S. Feng, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3000–3005.
- [68] M. Felici, P. Contreras-Carballada, J. M. M. Smits, R. J. M. Nolte, R. M. Williams, L. de Cola, M. C. Feiters, *Molecules* **2010**, 15, 2039–2059.
- [69] R. Fischer, H. Görls, M. Westerhausen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 10143–10146. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9958–9961.
- [70] a) U. Kolb, G. N. Matveeva, *Zeitschrift für Kristallographie* **2003**, 218, 259–268. b) U. Kolb, K. Büscher, C. A. Helm, A. Lindner, A. F. Thünemann, M. Menzel, M. Higuchi, D. G. Kurth, *PNAS* **2006**, 103, 10202–10206.
- [71] a) K. A. Schug, W. Lindner, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 67–114. b) W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 240, 157–166.
- [72] a) C. Nastruzzi, R. Gambari, R. Barbieri, R. Ferronia, M. Guarneri, D. Spandidos, *Cancer Lett.* **1990**, 50, 93–102. b) R. R. Tidwell, L. L. Fox, J. D. Geratz, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, 445, 729–738.
- [73] a) H. Y. Lee, D. Moon, M. S. Lah, J.-I. Hong, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9225–9228. b) A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 705–714. c) W. Wu, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2003**, 1044–1045. d) S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 54–61. e) H. A. Jenkins, D. Abeysekera, D. A. Dickie, J. A. C. Clyburne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3919–3922. f) H. M. Woodburn, B. A. Morehead, C. Chih, *J. Org. Chem.* **1950**, 15, 541–547. g) J. R. Babcock, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. C. Fetting, L. R. Sita, *Organometallics* **1999**, 18, 5729–5732. h) H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Chem. Commun.* **2002**, 958–959. i) J.-F. Li, L.-H. Weng, X.-H. Wei, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1401–1405.

- [74] G. R. Clark, C. E. F. Rickard, P. W. J. Surman, M. J. Taylor, *Faraday Trans.* **1997**, 93, 2503–2507.
- [75] S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, W.-Y. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 4903–4907.
- [77] a) A. Gakh, J. Bryan, M. Burnett, P. Bonnesen, *J. Mol. Struct.* **2000**, 520, 221–228. b) F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, 97, 2099–2102.
- [78] R. Scholl, W. Egerer, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 397, 301–366.
- [79] A. A. Aly, A. M. Nour El-Din, *ARKIVOC* **2008**, 153–194.
- [80] Meth-Cohn, Otto; Rees, Charles W.; Katritzky (Hrsg.), Alan R.: *Comprehensive Organic Functional Group Transformation II: Carbon with two attached heteroatoms with at least one carbon-to-heteroatom multiple link*, 1. Aufl. Elsevier; **1998**.
- [81] A. E. Moormann, S. Metz, M. V. Toth, W. M. Moore, G. Jerome, C. Kornmeier, P. Manning, D. W. Hansen, B. S. Pitzele, R. K. Webber, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, 11, 2651–2653.
- [82] L. Weintraub, S. R. Oles, N. Kalish, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1679–1681.
- [83] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J. Prakt. Chem.* **1995**, 337, 143–152.
- [84] a) J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery, A. D. H. Self, *J. Chem. Soc.* **1942**, 103. b) R. L. Shriner, F. W. Neumann, *Chem. Rev.* **1944**, 35, 351–425.
- [85] J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1017–1021.
- [86] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lam, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2227–2302.
- [87] A. Basha, M. Lipton, S. R. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 4171–4172.
- [88] a) E. Ziegler, H. Junek, A. Metallidis, *Monatshefte für Chemie* **1970**, 101, 92–96. b) D. Prelicz, A. Sucharda-Sobczyk, A. Kolodziejczyk, *Roczniki Chemii* **1970**, 44, 49–59.
- [89] Ogliaruso, M. A.; Wolfe, J. F.; Patai (Hrsg.), S.: *The Chemistry of Functional Groups: Carboxylic Acids and Esters, Band 1*. John Wiley & Sons; **1991**.
- [90] R. B. Perni, G. W. Gribble, *Org. Prep. Proc. Int.* **1983**, 15, 297–302.
- [91] A. J. Kiessling, C. K. McClure, *Synth. Commun.* **1997**, 27, 923–937.
- [92] E. Mayer, *Monatshefte für Chemie* **1969**, 100, 462–468.
- [93] S. Trofimenko, E. L. Little, H. F. Mower, *Org. Synth.* **1962**, 27, 433–438.
- [94] a) D. Šišak, L. B. McCusker, A. Buckl, G. Wuitschik, Y.-L. Wu, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7224–7230. b) K. C. Gross, P. G. Seybold, *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, 80, 1107–1115.
- [95] a) E. Mayer, *J. Mol. Struct.* **1974**, 20, 127–133. b) K. W. Hipps, A. T. Aplin, *J. Phys. Chem. A* **1985**, 89, 5459–5464. c) L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 611, 68–72.

- [96] M. Göbel, T. M. Klapötke, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1043–1050.
- [97] N. R. Gunawardena, T. B. Brill, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1876–1881.
- [98] a) T. J. J. Whitehorne, J. P. Coyle, A. Mahmood, W. H. Monillas, G. P. A. Yap, S. T. Barry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3240–3247. b) A. L. Brazeau, Z. Wang, C. N. Rowley, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2276–2281.
- [99] a) E. D. Raczynska, R. Gawinecki, *Trends Org. Chem.* **1998**, 7, 85–93. b) E. D. Raczynska, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 8, 1189–1192. c) J. Oszczapowicz, E. Raczyńska, J. Osek, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, 24, 9–14. d) R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489–509.
- [100] a) M. Pfau, M. Chiriacescu, G. Revial, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 327–330. b) K. Ito, Y. Kizuka, Y. Hirano, *J. Heterocyclic Chem.* **2005**, 42, 583–588.
- [101] H. P. Figeys, A. Mathy, A. Dralants, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 655–662.
- [102] a) J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert, *Synthesis* **1996**, 1996, 1302–1304. b) D. Müller, R. Beckert, J. Weston, W. Günther, H. Görls, M. Friedrich, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4551–4555.
- [103] J. Goerdeler, R. Sappelt, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2064–2076.
- [104] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 1–19. b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100. c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789. d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305. e) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [105] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.
- [106] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 103–107.
- [107] a) D. I. Arnold, F. Cotton, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1997**, 16, 133–141. b) F. A. Cotton, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 498–503.
- [108] F. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, J. H. Matonic, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1994**, 13, 815–823.
- [109] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2362–2376.
- [110] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3154–3156.
- [111] M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, P. R. Wooley, *Acta Cryst. B Struct Crystallogr Cryst Chem* **1975**, 31, 1334–1338.
- [112] a) A. Razavia, V. Bellia, Y. de Brauwer, K. Hortmann, L. Peters, S. Sirole, S. van Belle, V. Marin, M. Lopez, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 206–215. b) T. J. Colacot, N. S. Hosmane, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2659–2668. c) S. A. Miller, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2006**, 25, 3576–3592.
- [113] a) G. Bai, S. Singh, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3449–3455. b) P. M. Gurubasavaraj, S. K. Mandal, H. W. Roesky, R. B. Oswald, A. Pal, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1056–

1061. c) P. M. Gurubasavaraj, H. W. Roesky, B. Nekoueishahraki, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5324–5331. d) Y. Yang, T. Schulz, M. John, Z. Yang, V. M. Jiménez-Pérez, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, D. Stalke, H. Ye, *Organometallics* **2008**, 27, 769–777.
- [114] a) T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50–80. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48–76.
- [115] a) H.-H. Limbach, J. Hennig, J. Stulz, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5432–5436. b) P. Naumov, G. Jovanovski, *Acta. Chim. Slov.* **1999**, 46, 389–404.
- [116] Gaydon, A. G.: *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3. Aufl. Chapman & Hall, London; **1968**.
- [117] I. E. Gümrükçüoğlu, J. Jeffery, M. F. Lappert, J. Brian Pedley, A. K. Rai, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 53–62.
- [118] a) J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11889–11891. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11685–11687.
- [119] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. Sect. A* **1990**, A46, 194–201.
- [120] L. Yan, H. Liu, J. Wang, Y. Zhang, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4151–4160.
- [121] J. Grundy, N. E. Mansfield, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2258–2260.
- [122] a) B. Wrackmeyer, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, 22, 100–112. b) Horst Friebolin: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 4. Aufl. WILEY-VCH; **2006**.
- [123] Schaller, T.; Pavicevic, K. M.; Amthauer, Georg (Hrsg.): *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften: Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden*, 2. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung; **2001**.
- [124] A. Alia, S. Ganapathy, H. J. M. Groot, *Photosynth. Res.* **2009**, 102, 415–425.
- [125] Massa, W.: *Kristallstrukturbestimmung: Teubner-Studienbücher Chemie*, 5. Aufl. Teubner, Wiesbaden; **2007**.
- [126] Thermo Fisher Scientific: *EZ OMNIC. Version 7.3*. Thermo Electron Corporation, Waltham; **2006**.
- [127] OriginLab Corporation: *OriginPro 8 SR0. Version 8.0724 (B724)*. OriginLab Corporation, Northampton USA; **2007**.
- [128] Sheldrick GM: *SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany; **1997**.
- [129] Sheldrick GM: *SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany; **1997**.
- [130] Brandenburg K: *DIAMOND. Version 3.1*. Crystal Impact, Bonn; **2005**.
- [131] R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santoz, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 353–359.
- [132] M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1967**, 5, 803–806.

- [133] O. Lavastre, S. Cabioch, P. H. Dixneuf, J. Vohlidal, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7595–7604.
- [134] J. A. Landgrebe, R. H. Rynbrandt, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2585–2593.
- [135] E. Ott, B. Lopmann, *Chem. Ber.* **1922**, 55b, 1255–1261.
- [136] F. Kurzer, K. Douraghi-Zadeh, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 107–152.
- [137] R. Boese, A. J. Downs, T. M. Greene, A. W. Hall, C. A. Morrison, S. Parsons, *Organometallics* **2003**, 22, 2450–2457.
- [138] Orzechowski, Lars: *Synthese, Struktur und Reaktivität von neuartigen Erdalkalimetall-Carben-Komplexen*. (Diss. Universität Duisburg-Essen; **2009**, 119–120.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
ADT	Automated Electron Diffraction Tomography
Ar	Aryl
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ATRP	Atomic Transfer Radical Polymerisation
BDI	Dipp ₂ - β -Diketiminat
br.	verbrückend
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
CPMAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
CSD	Camebridge Structural Database
CVD	chemical vapour deposition
Cy	Cyclohexyl
d	Tag, Dublett
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Density Functional Theory
Dipp	2,6-Di-isopropylphenyl
DME	Dimethylethoxid
Et	Ethyl
FGI	Functional Group Interconversion
h	Stunde
H	Wasserstoffäquivalent
HMBC	heteronuclear multibond correlation
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence

HSAB	hard soft acids and bases
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
IRMOF	Isoretikular Metal Organic Framework
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Ligand
m	Multiplett
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Metall
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MOF	Metal Organic Framework
MP2	Møller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung
ms	Millisekunden
NacNac	β -Diketiminat
NBO	Natural Bond Orbital
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur

s	Singulett
sep	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
term.	terminal
TfO	Triflat, SO ₃ CF ₃
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TOSS	total sideband suppression
tr	Triplett
vgl.	vergleiche
X	Halogenid
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
z. B.	zum Beispiel
η	Haptizität
ν	Wellenzahl in cm ⁻¹
δ	chemische Verschiebung in ppm

Anhang

A1 Kristallstrukturdaten

A1.1 Allgemeines

Alle bereits veröffentlichten Kristallstrukturen wurden bei der Cambridge Structural Datatbase (CSD) hinterlegt und können von dort bezogen werden.

A1.2 Synthese, Struktur und Reaktivität tetranuklearer Zinkamidinate

{C[C(Ni-Pr)₂ZnCl]₄}, 2a.

Formel	C ₂₉ H ₅₆ N ₈ Cl ₄ Zn ₄ * 3[C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	1176.43
Farbe/Aussehen	farblos/ Plättchen
Kristallgröße [mm]	0.22 x 0.15 x 0.08
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₁ 21
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	11.8438(6); 11.8438(6); 34.4247(19)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 120
<i>V</i> [Å ³]	4182.0(4)
<i>Z</i>	3
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.401
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.931
Temperatur [K]	173(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.77°-27.47°
<i>hkl</i> -Bereich	-15:14; -14:15; -43:44
Reflexe, gemessen	29037
Reflexe, unabhängig	6257
R(int)	0.0242
R ₁	0.0294
ωR ₂	0.0765
GOF	1.087
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.314:1.355

{C[C(Ni-Pr)₂ZnCl₄]₄}, 2b.

Formel	C ₂₉ H ₅₆ N ₈ Br ₄ Zn ₄ * 3[C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	1366.28
Farbe/Aussehen	farblos/ Plättchen
Kristallgröße [mm]	0.17 x 0.12 x 0.03
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₁ 21
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	11.9690(5); 11.9690(5); 34.4810(15)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 120
<i>V</i> [Å ³]	4277.9(3)
<i>Z</i>	3
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.591
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	4.503
Temperatur [K]	173(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	2.65°-26.84°
<i>hkl</i> -Bereich	-12:15; -15:12; -44:44
Reflexe, gemessen	51793
Reflexe, unabhängig	6433
R(int)	0.0513
R ₁	0.0351
ωR ₂	0.0794
GOF	1.017
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.421:0.578

{C[C(Ni-Pr)₂ZnI]₄}, 2c.

Formel	C ₂₉ H ₅₆ N ₈ I ₄ Zn ₄ * 3[C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	1554.24
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.27 x 0.18
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> 3 ₂ 21
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12.2080(9); 12.2080(9); 34.722(3)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 120
<i>V</i> [Å ³]	4481.5(6)
<i>Z</i>	3
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.728
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	3.691
Temperatur [K]	173(2)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.76°-27.59°
<i>hkl</i> -Bereich	-15:15; -15:11; -45:45
Reflexe, gemessen	50374
Reflexe, unabhängig	6838
R(int)	0.0212
R ₁	0.0346
ωR ₂	0.0732
GOF	1.291
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.574:0.821

{C[C(Ni-Pr)₂ZnC≡CPh]₄}, 3c.

Formel	C ₆₁ H ₇₆ N ₈ Zn ₄ * 3[C ₄ H ₈ O]
Formelgewicht [Da]	1399.09
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.24 x 0.18
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	16.7697(5); 16.1494(5); 25.9714(8)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å ³]	7033.6(4)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.321
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.399
Temperatur [K]	100(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.75°-30.54°
<i>hkl</i> -Bereich	-18:23; -22:23; -35:27
Reflexe, gemessen	64198
Reflexe, unabhängig	10480
<i>R</i> (int)	0.0215
<i>R</i> ₁	0.0275
<i>ωR</i> ₂	0.0709
GOF	1.036
<i>Δρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.705:0.685

{C[C(Ni-Pr)₂ZnCl]₄(AlCl₃)₂}, 4a.

Formel	C ₂₉ H ₅₆ Al ₂ Cl ₁₀ N ₈ Zn ₄ * 1.5[C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	1326.93
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.45 x 0.37 x 0.28
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	14.3298(9); 19.3470(12); 19.7439(12)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å ³]	5473.8(6)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.610
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.290
Temperatur [K]	100(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	2.11°-28.32°
<i>hkl</i> -Bereich	-18:9; -25:25; -22:26
Reflexe, gemessen	46986
Reflexe, unabhängig	6713
R(int)	0.0234
R ₁	0.0292
<i>ω</i> R ₂	0.0833
GOF	1.048
<i>Δρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-1.002:1.022

{C[C(Ni-Pr)₂ZnCl]₄(GaCl₃)₂}, 4b.

Formel	C ₂₉ H ₅₆ Ga ₂ Cl ₁₀ N ₈ Zn ₄ * 1.5[C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	1412.41
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.34 x 0.25 x 0.22
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	14.3175(9); 19.3167(12); 19.7752(13)
α ; β ; γ [°]	90; 90; 90
<i>V</i> [Å ³]	5469.2(6)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.715
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	3.224
Temperatur [K]	100(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	2.11°-28.38°
<i>hkl</i> -Bereich	-13:19; -17:25; -26:22
Reflexe, gemessen	57651
Reflexe, unabhängig	6788
R(int)	0.0239
<i>R</i> ₁	0.0276
ωR_2	0.0750
GOF	1.075
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.888:1.161

{C[C(Ni-Pr)₂ZnH]₄}, 5

Formel	C ₂₉ H ₆₀ N ₈ Zn ₄
Formelgewicht [Da]	782.33
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.28 x 0.22 x 0.15
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	11.1432(14); 18.004(2); 17.722(2)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 97.395(7); 90
<i>V</i> [Å ³]	3526.0(7)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.474
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.719
Temperatur [K]	100(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	2.16°-28.09°
<i>hkl</i> -Bereich	-14:14; 0:23; 0:23
Reflexe, gemessen	29560
Reflexe, unabhängig	4168
R(int)	0.0682
R ₁	0.0246
ωR ₂	0.0582
GOF	1.140
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.366:0.415

{C[C(Ni-Pr)₂ZnC≡CH]₄}, 6a.

Formel	C ₃₇ H ₆₀ N ₈ Zn ₄
Formelgewicht [Da]	878.41
Farbe/Aussehen	farblos/ Plättchen
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.12 x 0.02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	10.6259(8); 11.0517(8); 18.1353(13)
α ; β ; γ [°]	85.136(4); 89.363(4); 72.877(4)
<i>V</i> [Å ³]	2027.8(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.439
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2.373
Temperatur [K]	103(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	1.94°-26.10°
<i>hkl</i> -Bereich	-13:12; -13:12; -22:22
Reflexe, gemessen	18013
Reflexe, unabhängig	7618
R(int)	0.0346
<i>R</i> ₁	0.0291
ωR_2	0.0671
GOF	1.007
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.355:0.388

A 1.3 Synthese, Struktur und Reaktivität von Methantrisamidinen

$\{C[C(NHPh)NPh]_2[C(NHPh)_2]\}$, 8b.

Formel	$C_{40} H_{34} N_6$
Formelgewicht [Da]	598.73
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.42 x 0.32 x 0.26
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
$a; b; c$ [Å]	18.1738(16); 10.3046(9); 18.983(2)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 113.163(3); 90
V [Å ³]	3268.4(6)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.217
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.073
Temperatur [K]	140(2)
$\Theta_{\text{min-max}}$	2.32°-29.65°
hkl -Bereich	-25:25; -14:14; -26:26
Reflexe, gemessen	37607
Reflexe, unabhängig	8129
$R(\text{int})$	0.0333
R_1	0.0435
ωR_2	0.1076
GOF	1.028
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.245:0.249

{HC[C(NPh)NHPPh]₃}, 8c.

Formel	C ₄₀ H ₃₄ N ₆ * [C ₂ H ₃ N]
Formelgewicht [Da]	639.79
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.24 x 0.18 x 0.13
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	12.3438(7); 13.3509(7); 13.4235(8)
α ; β ; γ [°]	60.586(2); 67.453(3); 66.088(3)
<i>V</i> [Å ³]	1713.77(17)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.240
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.075
Temperatur [K]	100(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	1.82°-30.64°
<i>hkl</i> -Bereich	-17:17; -19:19; -19:18
Reflexe, gemessen	28355
Reflexe, unabhängig	10184
R(int)	0.0234
R ₁	0.0460
ωR_2	0.1192
GOF	1.022
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.222:0.394

$\{[\text{C}(\text{C}(\text{HNPh})_2)_3]^{2+}[\text{Ac}^-]_2\}$, 9a.

Formel	$\text{C}_{40} \text{H}_{36} \text{N}_6 * 2[\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2], 2 (\text{H}_2 \text{O})$
Formelgewicht [Da]	754.87
Farbe/Aussehen	blass gelblich/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.15 x 0.12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
$a; b; c$ [Å]	10.5079(11); 13.5325(15); 16.2636(19)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	110.849(5); 92.152(5); 111.876(5)
V [Å ³]	1966.6(4)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.275
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.086
Temperatur [K]	100(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	1.75°-25.25°
hkl -Bereich	-12:12; -15:16; -19:18
Reflexe, gemessen	33622
Reflexe, unabhängig	6990
$R(\text{int})$	0.0405
R_1	0.0355
ωR_2	0.0883
GOF	1.008
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.263:0.229

$\{[\text{C}(\text{C}(\text{NH}i\text{-Pr})_2)_3]^{2+}[\text{NiCl}_4]^{2-}\}$, 9b.

Formel	$\text{C}_{22} \text{H}_{48} \text{N}_6 * \text{Ni Cl}_4$
Formelgewicht [Da]	597.17
Farbe/Aussehen	blass blau/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.16 x 0.12
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pa \bar{3}$
$a; b; c$ [Å]	18.5823(18); 18.5823(18); 18.5823(18)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	90; 90; 90
V [Å ³]	6416.5(11)
Z	8
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.236
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.958
Temperatur [K]	100(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	1.90°-29.48°
hkl -Bereich	-25:25; -25:24; -22:17
Reflexe, gemessen	40041
Reflexe, unabhängig	2961
$R(\text{int})$	0.0506
R_1	0.0296
ωR_2	0.0813
GOF	1.137
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.255:0.387

{[C(C(HNi-Pr)₂)(C[N(CuCl)*i*-Pr)NH*i*-Pr])₂], 10.

Formel	C ₂₂ H ₄₆ N ₆ Cl ₂ Cu ₂ * C ₄ H ₈ O
Formelgewicht [Da]	664.73
Farbe/Aussehen	farblos/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.23 x 0.17
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	9.8688(3); 25.3571(7); 14.0716(4)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 94.1590(10); 90
<i>V</i> [Å ³]	3512.06(18)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.257
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.389
Temperatur [K]	100(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.61°-28.73°
<i>hkl</i> -Bereich	-13:13; -0:34; 0:18
Reflexe, gemessen	52732
Reflexe, unabhängig	8868
R(int)	0.0312
R ₁	0.0497
ωR ₂	0.1560
GOF	1.083
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.883:1.442

A 1.4 Mehrkernige Komplexe der Methantrisamidinate

{CH(CNi-Pr)Ni-Pr)₃Ti(μ -O)Ti(NMe₂)₃}, 12.

Formel	C ₂₈ H ₆₄ N ₉ O Ti ₂
Formelgewicht [Da]	638.68
Farbe/Aussehen	gelb/ Blöcke
Kristallgröße [mm]	0.34 x 0.31 x 0.22
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P \bar{1}$
$a; b; c$ [Å]	9.2560(5); 15.5128(9); 26.0838(14)
$\alpha; \beta; \gamma$ [°]	92.898(2); 95.291(2); 90.774(2)
V [Å ³]	3723.9(4)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.139
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.461
Temperatur [K]	150(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	1.99°-28.41°
hkl -Bereich	-11:12; -20:18; -34:34
Reflexe, gemessen	101210
Reflexe, unabhängig	18458
$R(\text{int})$	0.0236
R_1	0.0346
ωR_2	0.0945
GOF	1.040
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.730:0.330

{C[C(NPh)₂]₃[AlMe₂]₄}, 13a.

Formel	C ₄₈ H ₅₄ Al ₄ N ₆
Formelgewicht [Da]	822.89
Farbe/Aussehen	gelb/ Quader
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.10 x 0.08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	17.4755(9); 15.5339(8); 18.5007(11)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 116.831(2); 90
<i>V</i> [Å ³]	4481.6(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.220
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$ [mm ⁻¹]	0.145
Temperatur [K]	100(1)
$\Theta_{\text{min-max}}$	1.85°-30.58°
<i>hkl</i> -Bereich	-24:24; -17:22; -26:26
Reflexe, gemessen	23163
Reflexe, unabhängig	6861
R(int)	0.0334
R ₁	0.0398
ωR_2	0.1087
GOF	0.987
$\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{min/max})$ [e · Å ⁻³]	-0.235:0.499

{C[C(NPh)₂]₃[GaMe₂]₄}, 13b.

Formel	C ₄₈ H ₅₄ Ga ₄ N ₆
Formelgewicht [Da]	993.85
Farbe/Aussehen	gelb/ Stäbchen
Kristallgröße [mm]	0.32 x 0.12 x 0.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	17.527(4); 15.401(3); 18.607(4)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 116.848(8); 90
<i>V</i> [Å ³]	4481.5(16)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.473
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.419
Temperatur [K]	100(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.86°-28.42°
<i>hkl</i> -Bereich	-23:23; -20:20; -24:24
Reflexe, gemessen	42079
Reflexe, unabhängig	5594
R(int)	0.0344
<i>R</i> ₁	0.0214
<i>ωR</i> ₂	0.0573
GOF	1.062
<i>Δρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.264:0.610

{C[C(NPh)₂]₃[AlMe₂]₂[MeC(NiPr)₂Al]}, 14.

Formel	C ₅₂ H ₅₉ Al ₃ N ₈ * 0.5 [C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	923.08
Farbe/Aussehen	gelb/ Prismen
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.32 x 0.27
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	15.4919(10); 14.1674(9); 25.2260(16)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 103.400(3); 90
<i>V</i> [Å ³]	5385.9(6)
<i>Z</i>	4
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.138
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.113
Temperatur [K]	163(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.88°-27.18°
<i>hkl</i> -Bereich	-19:19; -18:16; -30:32
Reflexe, gemessen	84222
Reflexe, unabhängig	11909
R(int)	0.0278
R ₁	0.0406
ωR ₂	0.1130
GOF	1.050
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.208:0.406

{C[C(NPh)₂]₃[AlMe₂]₂[ZnMe]₂}, 16.

Formel	C ₄₆ H ₄₈ N ₆ Al ₂ Zn ₂ * [C ₇ H ₈]
Formelgewicht [Da]	961.74
Farbe/Aussehen	farblos/ Prismen
Kristallgröße [mm]	0.38 x 0.32 x 0.26
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2
<i>a</i> ; <i>b</i> ; <i>c</i> [Å]	18.0425(14); 18.1801(14); 23.2870(18)
<i>α</i> ; <i>β</i> ; <i>γ</i> [°]	90; 95.991(2); 90
<i>V</i> [Å ³]	7596.8(10)
<i>Z</i>	6
<i>ρ</i> _{ber.} [g · cm ⁻³]	1.261
<i>μ</i> (Mo Kα) [mm ⁻¹]	1.022
Temperatur [K]	100(1)
<i>Θ</i> _{min-max}	1.59°-30.66°
<i>hkl</i> -Bereich	-25:24; -25:24; 0:33
Reflexe, gemessen	78914
Reflexe, unabhängig	22149
R(int)	0.0302
R ₁	0.0369
ωR ₂	0.0988
GOF	1.001
Δ <i>ρ</i> _{fin} (min/max) [e · Å ⁻³]	-0.519:0.678

A2 Theoretische Berechnungen

A 2.1 Berechnungen in Kapitel 2.1

Die Details zu den Berechnungen im Abschnitt 2.1.3: „DFT-/NBO-Analysen der Komplexe $\{C[C(Ni-Pr)_2ZnX]_4\}$ “ wurden bereits veröffentlicht und können im *Supplementary Material* der entsprechenden Publikation eingesehen werden (DOI: 10.1021/om100065w).

A 2.2 Berechnungen in Kapitel 2.2

Die Details zu den Berechnungen im Abschnitt 2.2.5: „Theoretische Rechnungen zu den relativen Stabilitäten von **8a-c**“ wurden bereits veröffentlicht und können im *Supplementary Material* der entsprechenden Publikation eingesehen werden (DOI: 10.1002/ange.201205030).

Publikationsliste

1.) Synthesis and X-ray Crystal Structures of Tetranuclear Zincamidinate Complexes. B. Gutschank, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, *Organometallics* **2010**, 29(9), 2093-2097.

2.) Synthesis, Structure and Reactivity of a Tetranuclear Amidinato Zinc Hydride Complex. B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Organometallics* **2010**, 29(22), 6133-6136.

3.) Synthesis and X-ray Crystal Structures of Multinuclear Zinc Amidinate Complexes. S. Schmidt, B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 28, 4464-4470.

4.) Synthese, Struktur, Tautomerie and Reaktivität von Methanetrisamidinen. B. Gutschank, S. Schulz, M. Marcinkowski, G. Jansen, H. Bandmann, D. Bläser, C. Wölper, *Angew. Chem.* **2012**, 124(43), 11051-11055. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51(43), 10893-10897.

5.) Synthesis of heterobimetallic Metal-Amidinate Complexes by stepwise Metalation of Methanetrisamidines. B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, Manuskript in Vorbereitung.

6.) First example of a twofold coordinated bimetallic Cu(I)Cl-Trisamidine Complex. B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, Manuskript in Vorbereitung.

Konferenzbeiträge

Aktive Teilnahme mit einem Poster an folgenden Tagungen:

1.) Synthesis and Reactivity of Tetranuclear Zinc Amidinate Complexes. B. Gutschank, S. Schulz. 15. Jahrestagung der Wöhlervereinigung. Freiburg, Februar 2010.

2.) Synthesis and Reactivity of Tetranuclear Zinc Amidinate Complexes: Methanetatra- and trisamidines as promising new ligands. B. Gutschank, S. Schulz. GDCh-Wissenschaftsforum Chemie. Bremen, September 2011.

3.) Methanetrisamidines for the Synthesis of Multinuclear Metal Complexes. B. Gutschank, S. Schulz. 16. Jahrestagung der Wöhlervereinigung. Göttingen, September 2012.

Danksagung

Als erstes danke ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe. Die stetigen anregungsreichen fachlichen Diskussionen und Ratschläge haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Georg Jansen für die Übernahme des Zweitgutachtens und für die Durchführung der theoretischen Rechnungen sowie die Diskussionen zu den dabei erhaltenen Ergebnissen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing Dieter Bläser und Dr. Christoph Wölper für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie die Strukturlösungen und zahlreichen Diskussionen; vor allem zum Thema Kristallzucht. Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber danke ich für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann und Dr. Torsten Schaller für die Aufnahme der 500 MHz-NMR-Spektren und ihre ständige Diskussionsbereitschaft. Herrn Dipl.-Ing. Manfred Zähres danke ich für die Messung der Festkörperspektren. Frau Monika Giebel danke ich für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und die fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen mit dem Gerät.

Ebenfalls danke ich Frau Veronika Hiltenkamp und Kerstin Brauner für die Messung der Elementaranalysen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Forschungsspraktikanten Herrn Florian Thomas, Herrn Thomas Bierkant, Herrn Domenic Mucha, Herrn Kevin Kaiser und Frau Melike Bayram für die gute Zusammenarbeit.

Allen Mitgliedern des AK Schulz danke ich für das gute Arbeitsklima und die schöne Zeit. Vor allem meinen Kollegen Frau Dr. Tamara Eisenmann, Herrn Dipl. Chem. Benjamin Lyhs und Frau M. Sc. Anna Weber gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und alles nicht die Chemie betreffende. Zusätzlich danke ich den Mitgliedern der Arbeitskreise Eppler, Harder und Schnepf für die gute Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern, die mich während des Studiums und der Doktorandenzeit in vielen Belangen unterstützt haben.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Freundin Katharina Groß.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

